KATALYSE DER AUTOXIDATION VON O-PHENYLENDIAMINDERIVATEN DURCH KOBALT(II)-IONEN IN WÄSSRIGER LÖSUNG

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Sandro L. Baselgia

aus Somvix / GR

1971

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546026_0036

KATALYSE DER AUTOXIDATION VON O-PHENYLENDIAMINDERIVATEN DURCH KOBALT(II)-IONEN IN WÄSSRIGER LÖSUNG

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Sandro L. Baselgia

aus Somvix / GR

1971

Genehmigt von der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

auf Antrag der Herren

Prof. Dr. S. Fallab

und

PD. Dr. A. Zuberbühler

Basel, den 29. Juni 1971

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Prof. Dr. H.P. Laubscher

Dekan

Meinen Eltern

und allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben

INHALTSUEBERSICHT

1.	THEORETISCHER TEIL	1
1.1.	Einleitung	1
1.2.	Problemstellung	9
2.	SYNTHETISCHER TEIL	12
2.1.	Allgemeines	12
2.2.	N-(2-Aminoäthyl)-o-phenylendiamin-dihydroperchlorat	14
2.3.	N-(2-Dimethylaminoäthyl)-o-phenylendiamin-dihydroperchlorat	17
2.4.	N-(2-Diäthylaminoäthyl)-o-phenylendiamin-dihydroperchlorat	18
2.5.	N-(α-Pyridylmethyl)-o-nitroanilin	19
3.	ANALYTISCHER TEIL	21
3.1.	Uebersicht über die verwendeten Symbole	21
3.2.	Apparaturen	22
3.3.	Verhalten der Kobalt(II)-Komplexe gegenüber O_2	23
3.3.1.	Reaktionsgeschwindigkeit	23
3.3.2.	Spektren	24
3.4.	Potentiometrische Messungen	30
3.4.1.	Experimentelles	30
3.4.2.	Titrationskurven von Kupfer(II)-RNH_2-Komplexen und Nickel(II)-RNH_2-Komplexen	31
3.4.3.	Titrationskurven von Kobalt(II)-RNH_2-Komplexen	34
3.4.4.	Säuredissoziationskonstanten und Komplexbildungseigenschaften von RNH_2, $RNMe_2$ und $RNEt_2$	35
3.4.5.	Mathematische Auswertung der Kobalt(II)-RNH_2-Komplexe	36
3.4.6.	Resultate und Partikelverteilung	37

3.5.	Charakterisierung des Zwischenproduktes 378 nm	40
3.5.1.	Bestimmung des Kobalt-Ligand Verhältnisses	40
3.5.2.	Bildung des Zwischenproduktes in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration	41
3.5.3.	Bildung des Zwischenproduktes in Abhängigkeit der Ligandkonzentration	44
3.5.4.	Zerfall des Zwischenproduktes	46
3.6.	Kinetische Untersuchungen des Co^{2+}-RNH_2-Systems	50
3.6.1.	Experimentelles	50
3.6.2.	Ligandabhängigkeit	52
3.6.3.	Kobaltabhängigkeit	57
3.6.4.	Sauerstoffabhängigkeit	62
3.6.5.	pH-Abhängigkeit	64
3.7.	Einfluss von Katalase auf die Bildung von ZP_{378}	71
3.8.	Einfluss von H_2O_2 auf die Bildung von ZP_{378}	74
3.9.	Parallelmessungen Stopped-flow / Oxigraph	75
3.10.	Oxidationsprodukte	78
3.11.	Uebersicht über das $Co^{2+}/RNMe_2$-System	82
3.12	Uebersicht über das $Co^{2+}/RNEt_2$-System	82
4.	ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION	85
5.	LITERATURVERZEICHNIS	89
6.	CURRICULUM VITAE	91

1. THEORETISCHER TEIL

1.1. Einleitung

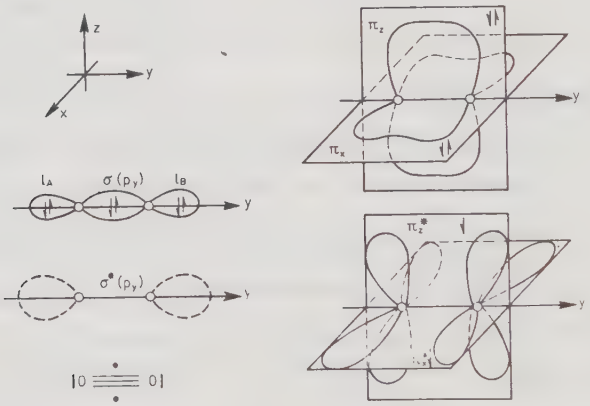
Molekularer Sauerstoff spielt sowohl in biochemischen als auch in technischen Reaktionen eine dominante Rolle. Die langsame, durch Biokatalysatoren gesteuerte Verbrennung liefert die für die Existenz von menschlichem und tierischem Leben notwendige Energie. Auf technischem Gebiete wird trotz Atom- und Wasserkraftwerken immer noch der grösste Teil der Energie durch Verbrennung gewonnen. Nebst dieser positiven, lebensnotwendigen Funktion des Sauerstoffs kennen wir verschiedene, meist weniger erfreuliche Wirkungen des Luftsauerstoffs wie das Rosten des Eisens, die Essigsäuregärung des Alkohols oder das Verderben von Lebensmitteln. Diese unerwünschten Reaktionen können durch Inhibitoren, welche die bei der Autoxidation entstehenden Radikale abfangen [1], verzögert oder verhindert werden.

Das paramagnetische Sauerstoff-Molekül ist nach seiner Stellung in der Spannungsreihe ein kräftiges Oxidationsmittel. Das für das Redoxgleichgewicht (1) errechnete Normalpotential beträgt + 1,21 V.

$$O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \longrightarrow 2\ H_2O \qquad (1)$$

Dennoch verlaufen die Reaktionen mit molekularem Sauerstoff im allgemeinen sehr träge. Wie Fallab [2] gezeigt hat, sind dafür im wesentlichen zwei Gründe verantwortlich.

Das volle Redoxpotential resultiert nur dann, wenn die Oxidation in einem mehr oder weniger gleichzeitigen Vierelektronenschritt bewerkstelligt werden kann. In der Regel erfolgt die Reduktion des Sauerstoff-Moleküls jedoch in Einelektronen- oder Zweielektronenschritten, welche ein wesentlich tieferes Potential besitzen. Zum andern Teil liegt die Reaktionsträgheit im elektronischen Bau des Moleküls begründet (Figur 1) .



Figur 1 Räumliche Anordnung und Besetzung der Molekülorbitale im elektronischen Grundzustand des Sauerstoff-Moleküls

Die homonukleare zweiatomige Struktur bedingt eine Entartung der aus den Atomorbitalen $2p_x$ und $2p_z$ gebildeten Molekülorbitale mit π-Symmetrie [3]. Da die oxidierende Wirkung des Moleküls auf der Tendenz beruht, die halbbesetzten antibindenden Orbitale π^*2p_x und π^*2p_z zu komplettieren, ist die Konfiguration des Uebergangszustandes für einen solchen Elektronenübertritt durch die Geometrie

dieser Orbitale vorgeschrieben und das Reaktionsvermögen ist dementsprechend eingeschränkt.

Bei einer vollständigen Reduktion des O_2-Moleküls gemäss Gleichung (1) muss in irgendeiner Reaktionsphase die O-O Bindung gespalten werden. Da zur Spaltung der Einfachbindung der Peroxogruppe O_2^{2-} (Bindungsenergie = 51 kcal/Mol [4]) wesentlich weniger Energie aufzuwenden ist als in O_2 (Bindungsenergie = 117 kcal/Mol [5]), darf im allgemeinen angenommen werden, dass zunächst ein Elektronentransfer auf das O_2-Molekül und danach erst die Spaltung der O-O Bindung erfolgt.

Die Reaktionsträgheit von molekularem Sauerstoff kann bei den milden Bedingungen, unter welchen der Stoffwechsel vollzogen wird, nur durch Biokatalysatoren überwunden werden. Die meisten O_2-aktiven Enzyme katalysieren die Reduktion von molekularem Sauerstoff zur Oxidationsstufe -2. Mason [6,7] teilt diese Enzyme in drei Klassen ein.

I. "Oxygen Transferases"

$$\text{Substrat} + O_2 \rightleftharpoons \text{Substrat}\cdot O_2 \qquad (2)$$

Mit Ausnahme der Lipoxidase sind alle bisher bekannten sauerstoffübertragenden Enzyme Metallproteine, die durch metallionenbindende Substanzen inhibiert werden.

II. "Mixed Function Oxidases"

$$\text{Substrat}\cdot H + O_2 + 2\ e^- + 2\ H^+ \longrightarrow \text{Substrat}\cdot OH + H_2O \qquad (3)$$

Wie Gleichung (3) zeigt, wird nur 1 O-Atom in das Substratmolekül eingebaut.

III. "Electron Transfer Oxidases"

Bei diesen Enzymen erfolgt kein Einbau von O-Atomen in das Substratmolekül; der Sauerstoff wird nur als Elektronenakzeptor verwendet.

Die meisten Biokatalysatoren enthalten in ihren aktiven Zentren Ionen eines Schwermetalls der 3d- oder 4d-Uebergangsperiode. Das Studium der Wirkungsweise von sauerstoffaktiven Verbindungen wird dadurch erschwert, dass es sich im allgemeinen um hochmolekulare Eiweissstoffe handelt, deren Struktur nur ungenügend aufgeklärt ist. Daher werden kinetische Untersuchungen meist an einfachen, chemisch gut kontrollierbaren Systemen durchgeführt.

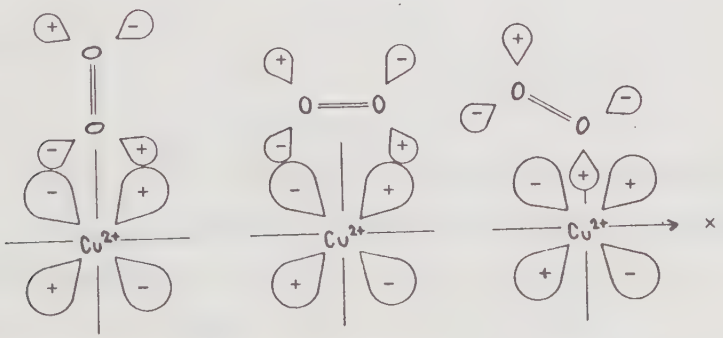
Ein interessantes Problem der Biochemie ist die Frage, warum die Atmungspigmente molekularen Sauerstoff reversibel fixieren können, ohne dabei irreversibel oxidiert zu werden. Als wertvolles Modellsystem für das Studium des makromolekularen Eisen(II)-Hämoglobins wurde von Vonderschmitt [8] der Eisen(II)-Phtalocyanintetrasulfonatkomplex untersucht. Seine Reaktivität gegenüber O_2 ist mit jener

des Hämoglobins vergleichbar. Neben dem 1:1 Addukt bildet sich jedoch im wesentlichen ein binukleares Addukt. Bei 70° C ist die Sauerstoffaufnahme im Stickstoffstrom vollständig reversibel.

Wüthrich [9] postuliert in einer Untersuchung der Kupfer(II)-katalysierten Autoxidation von o-Phenylendiamin den folgenden ternären Komplex:

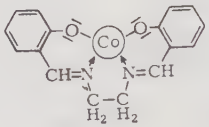
(4)

Zur Reduktion des Sauerstoffs wird sowohl ein H-Transfer vom o-Phenylendiamin auf das Sauerstoffmolekül als auch ein Elektronenübergang vom o-Phenylendiamin auf das Sauerstoffmolekül, bei dem das zentrale Cu^{2+}-Ion als Elektronenleiter dient, diskutiert. Figur 2 zeigt die mögliche Struktur für eine Cu^{2+}— O_2 Bindung. Wie Wüthrich gezeigt hat, ist der 1:1 Komplex gegenüber Sauerstoff nicht reaktiv.



Figur 2 Schematische Darstellung möglicher Bindungsverhältnisse in Sauerstoffaddukten von Cu^{2+}-Komplexen

In den letzten Jahren wurden verschiedene sauerstoffaktive Kobaltkomplexe besonders eingehend untersucht. Je nach Eigenschaft der Liganden konnten labile O_2-Addukte, irreversible O_2-Addukte und Peroxokomplexe beobachtet werden. Der Chelatkomplex Kobalt(II)-Bis(salicyliden)-äthylendiamin (5) kann beispielsweise einigen Hundert Oxygenierungs-Deoxygenierungs-Kreisläufen unterworfen werden [10].



(5)

Irreversible O_2-Addukte werden mit Cyanid gebildet. $(CN)_5Co \cdot O_2 \cdot Co(CN)_5$ gibt beim Ansäuern keinen Sauerstoff mehr ab; über einen mononuklearen Hydroperoxokomplex zerfällt das Sauerstoffaddukt zum mononuklearen Co^{3+}-Komplex und H_2O_2 [11,12].

Die Reversibilität der Sauerstoffanlagerung wird durch die Donorstärke der Liganden stark beeinflusst. Eingehend untersucht wurden die Bindungsverhältnisse an folgendem Iridiumkomplex: $Ir(Cl)(CO)(P(C_6H_5)_3)_2$. Wie Vaska [13] gezeigt hat, nimmt dieser Komplex in Benzol reversibel Sauerstoff auf. Das kristallin isolierte 1:1 Addukt wurde von Ibers und La Placa [14] untersucht: Beide Sauerstoffatome haben vom Iridium den gleichen Abstand und sind somit äquivalent gebunden. Der Abstand der beiden Sauerstoffatome beträgt 1.30 A, was dem Abstand in Superoxiden (1.28 A) entspricht. Da der oxygenierte Komplex diamagnetisch ist, liegt je-

doch kein Radikalanion $O_2^{\cdot -}$ vor. McGinnety, Doedens und Ibers [15] untersuchten den analogen Iodokomplex. Der Ersatz des Chlors durch das elektropositivere, leichter polarisierbare Iod bewirkt eine irreversible Bindung des Sauerstoffs. Röntgenstrukturanalysen zeigen, dass der Uebergang vom reversiblen zum irreversiblen Sauerstoffkomplex mit einer Vergrösserung des O-O Abstandes von 1.30 A auf 1.47 A verbunden ist. Dieser Abstand entspricht dem des Peroxidanions (1.49 A). Der Elektronentransfer vom Metall zum Sauerstoffliganden muss durch den Ersatz des Chlors durch Iod verstärkt worden sein.

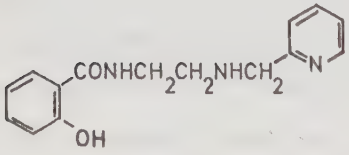
Für Kobaltkomplexe vermuten sowohl Fallab [16] als auch Bayer und Schretzmann [10], dass 4 Stickstoffligandatome und H_2O oder Säureanionen als zusätzliche Liganden die Reversibilität der binuklearen Sauerstoffaddukte ausmachen. Die Weiterreaktion kann von weiteren in der Lösung vorhandenen Partikeln wie Acetat, Oxalat, Hydrogenphosphat oder Hydrogendiphosphat stark beeinflusst werden.

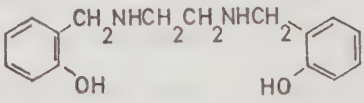
Am Kobalt-TETREN-System zeigte Schudel [17], dass sterische Faktoren für die Reaktivität von grosser Bedeutung sind (TETREN = Tetraäthylenpentamin). Entsprechende Resultate fand Hartwig [18], der die funktionellen Gruppen von Histidin variierte. Nur wenn der Ligand eine primäre Aminogruppe enthielt, konnte Hartwig eine Reaktion mit O_2 beobachten.

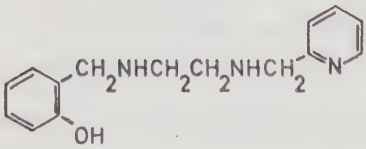
Mäcke [19] hat die Faktoren, welche Reaktionsfähigkeit, Geschwindigkeit, Reversibilität und Stabilität von sauerstoffaktiven Kobalt(II)-Komplexen bestimmen, eingehend diskutiert.

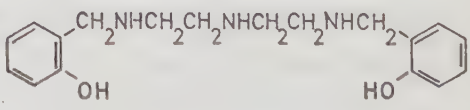
In Uebereinstimmung mit früheren Arbeiten zeigt Mäcke, dass die Reaktivität der von ihm untersuchten vier- und fünfzähnigen Chelatbildner gegenüber Sauerstoff mit der Basizität der Liganden zunimmt.

Interessant sind seine Untersuchungen von Kobalt(II)-Komplexen mit einer Phenolatogruppe als Bestandteil eines Chelatbildners: Die koordinativ gebundene Phenolatogruppe hat ähnliche Eigenschaften wie eine Aminogruppe.



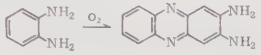






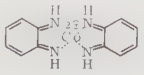
1.2. Problemstellung

o-Phenylendiamin (o-PHEN) wird durch Luftsauerstoff in langsamer Reaktion zu 2,3-Diaminophenazin oxidiert.



. (7)

In Abwesenheit von Katalysator-Ionen erfolgt die Reaktion in neutraler verdünnter wässriger Lösung innerhalb mehrerer Stunden. Der Reaktionsverlauf, gemessen an der Zunahme an 2,3-Diaminophenazin (ε_{Max} = 415 nm) ist durch eine lange Induktionsperiode gekennzeichnet. In Gegenwart von Kobalt(II)-Salzen in einem NH_3-Puffer beobachtet man eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit um ca. einen Faktor 10. Ueberdies wird dabei ein violettes Zwischenprodukt gebildet [2], dessen Zusammensetzung aufgrund quantitativer Versuche mit H_2O_2-Lösung in Dimethylformamid bestimmt werden konnte. Jedes Ligandmolekül hat dabei eine Zweiäquivalent-Oxidation erfahren [20].



(8)

Bei grossem Ligandüberschuss wurde in einem Ammoniakpuffer das folgende Geschwindigkeitsgesetz gefunden:

$$d(ZP)/dt = k(Co^{2+})(o\text{-PHEN})(O_2) \qquad (9)$$

Die Geschwindigkeit ist wesentlich vom Milieu abhängig. Im Phosphatpuffer ist die Autoxidation praktisch vollständig unterdrückt. Fügt man andrerseits dem NH_3-Puffer noch Imidazol zu, so wird die Oxidation noch einmal bedeutend beschleunigt. Diese Beobachtungen führen im Zusammenhang mit den in der Einleitung erwähnten Untersuchungen über Kobalt(II)-Sauerstoffkomplexe zur Annahme, dass der erste Schritt in einer - vermutlich reversiblen - Bindung von O_2 an das Katalysator-Ion besteht.

$$CoL_x^{2+} + O_2 \rightleftharpoons CoL_x \cdot O_2^{2+} \qquad (10)$$

$$CoL_x \cdot O_2 \longrightarrow CoL_x^{3+} + O_2^- \qquad (11)$$

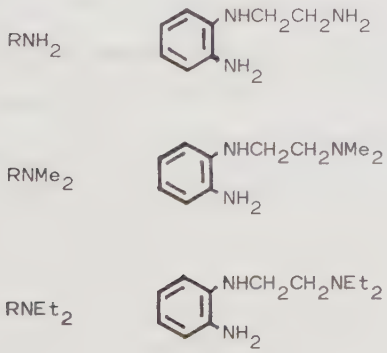
Da die irreversible Oxidation zur Kobalt(III)-Stufe (11) sehr langsam verläuft, kann die Oxidation von o-Phenylendiamin nicht mittels einer primär gebildeten Kobalt(III)-Partikel erfolgen, sondern ist nur so denkbar, dass nach Gleichung (12) ein ternärer Komplex gebildet wird und dass der geschwindigkeitsbestimmende Redoxschritt intramolekular erfolgt.

$$Co(o\text{-}PHEN)L_x^{2+} + O_2 \rightleftharpoons Co(o\text{-}PHEN)L_x \cdot O_2^{2+} \qquad (12)$$

Stickstoff enthaltende Liganden L verschieben das Gleichgewicht nach rechts und machen daher den spezifischen Pufferbaseneinfluss verständlich. Der intramolekulare Redoxschritt kann im Prinzip auf einem Wasserstofftransfer- oder einem Elektronentransfermechanismus beruhen.

Aus den spektroskopischen Daten ist nicht zu erfahren, ob dem violetten Zwischenprodukt die Bildung eines Sauerstoffadduktes vorausgeht. Wie wir in der Einleitung erwähnt haben, postuliert Wüthrich [9] für die Kupfer(II)-katalysierte Autoxidation von o-Phenylendiamin einen ternären Komplex mit Sauerstoff als Liganden. Es ist sinnvoll, auch bei der Kobalt(II)-katalysierten Autoxidation intermediär ein Sauerstoffaddukt anzunehmen. Da die beiden aromatischen Aminogruppen des o-Phenylendiamins (pK-Werte = 1.3 und 4.57 in 50 % Methanol [21]) nur schwach basische Eigenschaften aufweisen, ist das Co^{2+}/o-PHEN System für die Untersuchung von Sauerstoffaddukten schlecht geeignet.

Durch Einführen einer dritten, aliphatischen Aminogruppe in das o-Phenylendiamin werden die komplexbildenden Eigenschaften des Liganden verbessert. In der Erwartung, vielleicht stabile, reversible Sauerstoffaddukte beobachten zu können, synthetisierten wir daher die folgenden drei o-Phenylendiaminderivate



2. SYNTHETISCHER TEIL

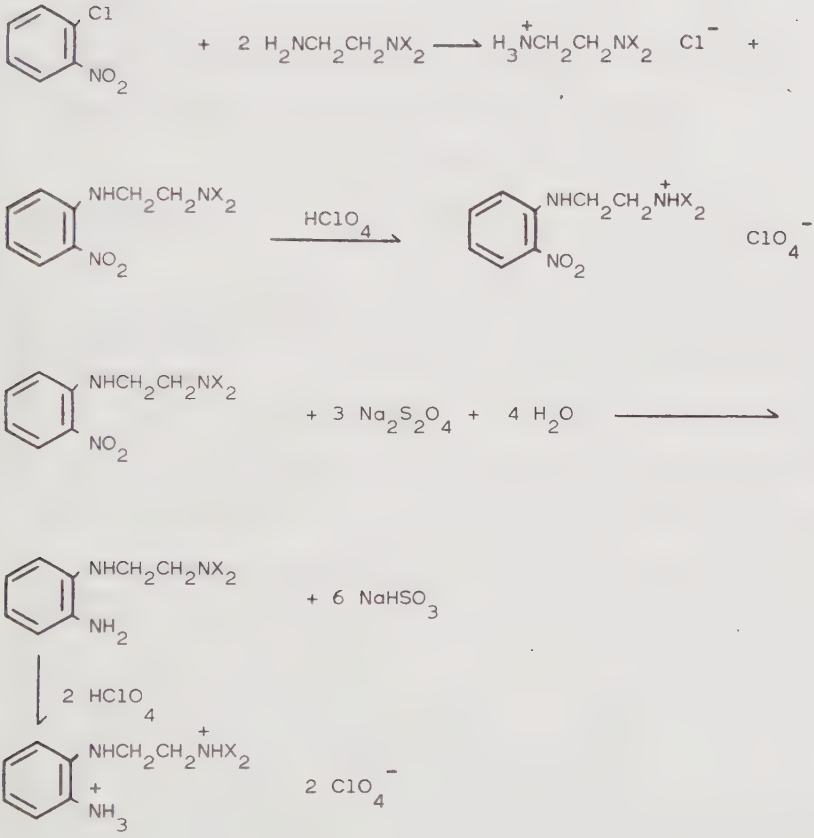
2.1. Allgemeines

Syntheseversuche unter Bildung eines Amids als Zwischenprodukt waren nicht erfolgreich. Als aromatische Edukte wurden o-Nitroanilin und später o-Phenylendiamin gewählt. Die Kupplung wurde sowohl mit Oxalsäuremonoamidmonoäthylester als auch mit Glycinäthylester versucht.

Gute Ausbeuten wurden durch nukleophilen Angriff eines Amins an o-Chlornitrobenzol erreicht. Die Reinigung des Nitrokörpers durch Hochvakuumdestillation erfordert eine Badtemperatur von 150° C. Da bei diesen Temperaturen Polymerisationserscheinungen auftreten, reinigten wir das Zwischenprodukt durch Darstellen des Monohydroperchlorats.

Die Reduktion der Nitrogruppe durch Raney-Nickel katalysierte Druckhydrierung oder durch Reaktion mit Hydrazinhydrat verlief problemlos; die Aufarbeitung des Produktes bereitete jedoch namhafte Schwierigkeiten, da die Liganden in unreinem Zustand äusserst oxidationsempfindlich sind. Erst die Reduktion mit Natriumdithionit ermöglichte die Darstellung von analysenreinen Produkten, welche in der Form des Dihydroperchlorates in festem Zustand beständig sind.

Reaktionsschema



X = H, Me, Et

2.2. N-(2-Aminoäthyl)-o-phenylendiamin-dihydroperchlorat

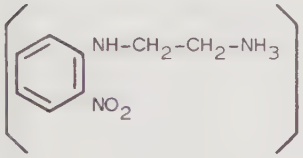
250 ml absolutes, wasserfreies Aethylendiamin (puriss. Fluka) werden während 5 Stunden mit festem Natriumhydroxid geschüttelt und anschliessend über 5 g Natrium am Wasserstrahlvakuum destilliert. Zwischen Wasserstrahlpumpe und Destillationsapparatur wird ein $CaCl_2$-Rohr eingefügt.

In einem Sulfierkolben, welcher mit Rührer, Kühler mit $CaCl_2$-Rohr und Gaseinleitungsrohr ausgestattet ist, werden 198,3 g (3,3 Mol) frisch destilliertes Aethylendiamin vorgelegt und während 15 Minuten mit N_2 gespült. In 3 Portionen werden gesamthaft 52 g (0,33 Mol) o-Chlornitrobenzol (purum, Fluka; aus EtOH umkristallisiert) zugegeben. Die zehnfache Menge an Amin genügt, um die Bildung von disubstituiertem Aethylendiamin zu verhindern. Während 2 Stunden wird das Reaktionsgemisch unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen werden 250 ml 2 N NaOH zugetropft. Es bildet sich eine sirupöse, dunkelrote untere Phase und eine orangerote wässrige Phase. Nach Abtrennen der organischen Phase, welche 90 % der theoretischen Ausbeute darstellt, wird die wässrige Phase mit 3 x 150 ml Aether extrahiert. Die gewaschene organische Phase und die Aetherextrakte werden vereinigt und unter ständigem Rühren werden während 2 Stunden 50 g 60 % $HClO_4$ (puriss. Fluka) zugetropft.

Die Reinheit der Nitroverbindung wird chromatographisch bestimmt. Als Fliessmittel für die DC-Platten (MN-Kieselgel G/UV_{254} mit

$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$) wird ein Gemisch von 10 ml Pentan, 10 ml Aceton und 0,5 ml Ammoniak gewählt. Während die gelben Nitrokörper ohne Entwicklung feststellbar sind, werden weitere Produkte mit Iod sichtbar gemacht.
Nach zweimaliger Umkristallisation aus Methanol/Aethanol 1:1 ist die Substanz rein.

Analysenresultate:



ClO_4^- $C_8H_{12}O_6N_3Cl$ MG 281.65

Ber. C = 34.12 % H = 4.29 % N = 14.92 % Cl = 12.59 %

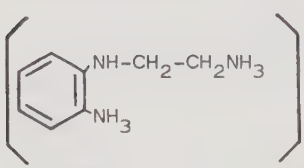
Gef. C = 34.27 % H = 4.35 % N = 14.97 % Cl = 12.68 %

Ausbeute ca. 95 % Smp. = 233° - 235° C

Zur Reduktion der Nitrogruppe werden 50 ml Wasser, 30 ml Aethanol und 4,3 g (107,5 mMol) NaOH vorgelegt. Nach Spülen mit N_2 und Erwärmen auf 70° C werden 3 g (10,65 mMol) N-(2-Aminoäthyl)-o-nitroanilinhydroperchlorat und 8 g (45,95 mMol) Natriumdithionit (p.a. Merck) zugegeben. Nach ca. 1 Minute wird die intensiv gelborange Lösung farblos. Während einer Stunde wird unter N_2-Spülung bei einer Badtemperatur von 100° C das Aethanol weitgehend entfernt. Das sich dabei abscheidende hellgelbe Amin wird in 15 ml 60 % $HClO_4$ pipettiert. In der Tiefkühltruhe kristallisiert das rohe Amin-

Diperchlorat aus. Nach Abfiltrieren und Waschen mit Petroläther wird der Ligand dreimal aus n-Amylalkohol/Pentan umkristallisiert. Das weisse, mikrokristalline Produkt ist nur in festem Zustand gegen Autoxidation beständig. Spuren von Verunreinigungen bewirken eine violette Verfärbung des Liganden; die Lösung des violetten Festkörpers ist gelb und zeigt die Absorptionsbande des entsprechenden Phenazinderivates.

Analysenresultate:



$2\ ClO_4^-\ \cdot\ H_2O$

$C_8H_{17}O_9N_3Cl_2$

MG 370.14

Ber.	C = 25.96 %	H = 4.63 %	N = 11.35 %	Cl = 19.16 %
Gef.	C = 26.39 %	H = 4.64 %	N = 11.51 %	Cl = 19.15 %

Ausbeute ca. 40 %

Zersetzung ab 140° C

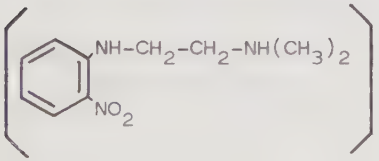
Die Reinheit des Liganden wird zusätzlich durch Titration geprüft.

2.3. N-(2-Dimethylaminoäthyl)-o-phenylendiamin-dihydroperchlorat

Zur Darstellung dieses Liganden wird der gleiche Syntheseweg wie bei 2.2. gewählt. Da beim geminal disubstituierten Aethylendiamin kein doppelt kondensiertes Produkt entstehen kann, ist es nicht notwendig, einen grossen Ueberschuss an Amin vorzugeben.

Zu 79,3 g (0,9 Mol) frisch destilliertem 2-Dimethylaminoäthylamin (pract. Fluka) werden 63 g (0,4 Mol) o-Chlornitrobenzol gegeben. Während 4 Stunden bei 140° C rühren, Abkühlen, Zugabe von 250 ml 2 N NaOH, Abtrennen und Extrahieren der Phasen, Zutropfen von 50 g 60 % $HClO_4$, Umkristallisieren aus Methanol bis chromatographisch rein.

Analysenresultate:



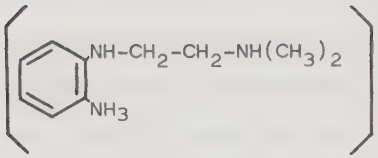
ClO_4^- $C_{10}H_{16}O_6N_3Cl$ MG 309.71

Ber.	C = 38.78 %	H = 5.21 %	N = 13.57 %	Cl = 11.45 %
Gef.	C = 38.51 %	H = 5.25 %	N = 13.49 %	Cl = 11.51 %

Ausbeute ca. 95 % Smp. 172° - 174° C

Die Reduktion mit Natriumdithionit erfolgt nach der gleichen Methode wie bei 2.2.

Analysenresultate:



2 ClO_4^- $C_{10}H_{19}O_8N_3Cl_2$ MG 380.18

Ber. C = 31.59 % H = 5.04 % N = 11.05 % Cl = 18.65 %

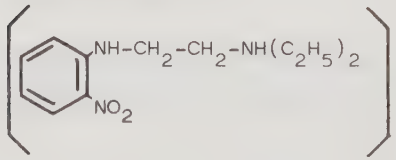
Gef. C = 31.76 % H = 5.09 % N = 11.05 % Cl = 18.53 %

Ausbeute ca. 45 % Zersetzung ab 145° C

2.4. N-(2-Diäthylaminoäthyl)-o-phenylendiamin-dihydroperchlorat

Die Synthese erfolgte analog zu 2.2. Ausgehend von 81,4 g (0,7 Mol) frisch destilliertem 2-Diäthylaminoäthylamin (pract. Fluka) und 47,3 g (0,3 Mol) o-Chlornitrobenzol werden 94 g des Monoperchlorates erhalten.

Analysenresultate:



ClO_4^- $C_{12}H_{20}O_6N_3Cl$ MG 337.76

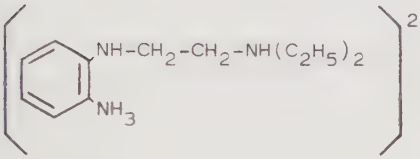
Ber. C = 42.67 % H = 5.97 % N = 12.44 % Cl = 10.50 %

Gef. C = 42.51 % H = 6.08 % N = 12.23 % Cl = 10.77 %

Ausbeute ca. 93 % Smp. 133° - 135° C

Die Reduktion von 3 g N-(2-Diäthylaminoäthyl)-o-nitroanilinhydroperchlorat ergibt nach dreimaliger Umkristallisation 1,75 g Dihydroperchlorat.

Analysenresultate:



$C_{12}H_{23}O_8N_3Cl_2$

MG 408.24

Ber.	C = 35.31 %	H = 5.68 %	N = 10.29 %	Cl = 17.37 %
Gef.	C = 35.39 %	H = 5.75 %	N = 10.45 %	Cl = 17.36 %

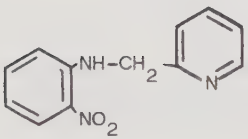
Ausbeute ca. 48 % Zersetzung ab 145° C

2.5. N-(α-Pyridylmethyl)-o-nitroanilin

1,6 g (15 mMol) frisch destilliertes Picolylamin (Aldrich Chemical) werden in einer Quickfit Mikroapparatur mit Stickstoff gespült. Nach Zugabe von 1 g (6,4 mMol) o-Chlornitrobenzol (purum, Fluka) wird die goldgelbe Lösung während 3 Stunden bei einer Badtemperatur von 120° C erhitzt. Nach Abkühlen wird das dunkelorange, sirupöse Reaktionsprodukt auf DC-Platten chromatographiert. Es ergeben sich 4 Flecken, wobei das gesuchte Kondensationsprodukt bei einem ammoniakalischen Pentan-Aceton-Gemisch einen R_f-Wert von 0,8 aufweist.

Das Gemisch wird auf einer Säule von 40 g Kieselgel 0,05-0,20 mm (Merck) aufgetrennt. Als Fliessmittel dient ein Gemisch von 200 ml Pentan, 200 ml Aceton und 5 ml Ammoniak. Das gesuchte Produkt kristallisiert spontan aus der dritten und vierten Fraktion aus. Nach Umkristallisation aus Methanol/Aether beträgt die Ausbeute an goldgelben Kristallen 1,05 g.

Analysenresultate:



$C_{12}H_{11}O_2N_3$ MG 229.23

Ber.	C = 62.87 %	H = 4.84 %	N = 18.33 %
Gef.	C = 62.96 %	H = 4.84 %	N = 18.61 %

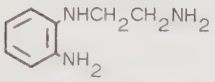
Ausbeute 72 % Smp. 90° - 91° C

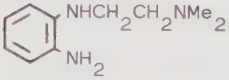
Die Reduktion der Nitrogruppe erfolgt durch Raney-Nickel katalysierte Druckhydrierung. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes konnte eine Autoxidation nicht vermieden werden.

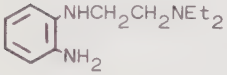
Es ist jedoch zu erwarten, dass die Reduktion mit Natriumdithionit wie bei den drei oben beschriebenen Liganden problemlos verläuft.

3. ANALYTISCHER TEIL

3.1. Uebersicht über die verwendeten Symbole

RNH_2 

$RNMe_2$ 

$RNEt_2$ 

LH_2, LH_2^{2+}	zweifach protonierter Ligand
LH, LH^+	einfach protonierter Ligand
L	Neutralligand
L*	Totalkonzentration an Ligand
Co, Co^{2+}	Konzentration an freien Co^{2+} Ionen
Co*	Totalkonzentration an Co^{2+}
H, H^+	Protonenkonzentration
H*	Totalkonzentration an titrierbaren Protonen
WK	Ionenprodukt des Wassers
EQ	Aequivalenzpunkt (in ml NaOH)
OHB	Berechneter Basenverbrauch
S_i	Säuredissoziationskonstanten
C_i	Komplexzerfallskonstanten

Sämtliche Konstanten sind in den Einheiten Mol/l (M) und sec angegeben.

3.2. Apparaturen

Spektrophotometrische Messungen

Spektrophotometer Cary 14 (UV und VIS)

Perkin Elmer Spektrophotometer 402

Stopped-flow Durrum D-150

Beckman Infrared Spectrophotometer IR 8

Unicam Atom Absorptionsspektrophotometer SP 90

Sauerstoffmessungen

Beckman Fieldlab^{TM} Oxygen Analyzer mit Rhodium/Silber - Elektrode und W+W Schreiber 2011

Oxygraph Gilson mit Clark Elektrode

Potentiometrische Messungen

Metrohm Potentiometer E 353 und E 353 B

Metrohm Potentiograph E 436 mit Mikrotitrierstand E 436 E

Potentiostatische Messungen

pH-Meter E 300

Impulsomat E 373

Dosigraph E 364

3.3. Verhalten der Kobalt(II)-Komplexe gegenüber Sauerstoff

Die Kobalt(II)-Komplexe der 3 Liganden RNH_2, $RNMe_2$ und $RNEt_2$ reagieren mit Sauerstoff grundlegend verschieden. Sowohl Reaktionsgeschwindigkeit als auch Reaktionsverlauf zeigen grosse Unterschiede.

3.3.1. Oxigraphmessungen

In Tabelle 1 sind die am Oxigraphen gemessenen Autoxidationsgeschwindigkeiten der 3 Liganden im Vergleich zu unsubstituiertem o-Phenylendiamin aufgezeichnet. Unter den gewählten Bedingungen zeigt nur die Oxidation von o-Phenylendiamin eine Induktionsperiode. Für diesen Fall wurde die sich nach der Induktionsperiode einstellende konstante Geschwindigkeit aufgezeichnet.

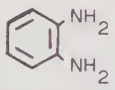
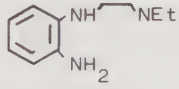
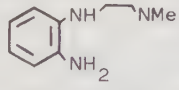
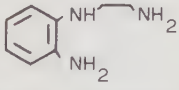
Ligand	v (Mol/l·sec)	v relativ
	$5{,}6 \cdot 10^{-9}$	1
	$7{,}3 \cdot 10^{-9}$	1,3
	$6{,}0 \cdot 10^{-8}$	11
	$7{,}7 \cdot 10^{-7}$	137

Tabelle 1 Vergleich der Autoxidationsgeschwindigkeiten $\left(-\frac{dO_2}{dt}\right)$

Co : Lig = 1 : 2 , pH = 8,9 (0,1 M Borat)

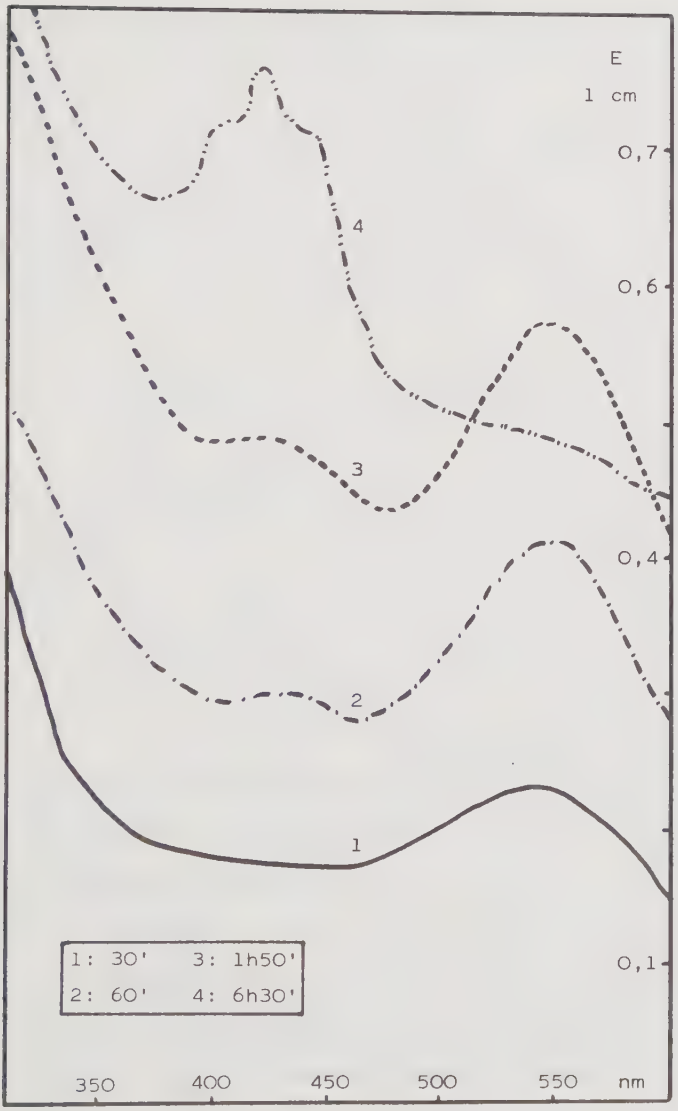
Die beobachteten Geschwindigkeitsunterschiede sind mit den unterschiedlichen Komplexbildungseigenschaften der Liganden erklärbar: Unter Stickstoff durchgeführte potentiometrische Messungen mit 20 % , 50 % und 95 % Co^{2+}-Zugabe haben gezeigt, dass die Komplexbildung sehr stark von sterischen Faktoren beeinfluss wird. Während bei RNH_2 die aliphatische primäre Aminogruppe bei pH 9 einen wesentlichen Anteil zur Komplexbildung beiträgt, erschweren die beiden Methylgruppen bei $RNMe_2$ die Komplexbildung. Noch ausgeprägter ist dieser Effekt bei $RNEt_2$.

3.3.2. Spektren

Den Verlauf der Autoxidation der verschiedenen Liganden haben wir spektrophotometrisch verfolgt. Wegen der schwachen Komplexbildung wird der pH-Bereich so gewählt, dass die aliphatische Aminogruppe möglichst deprotoniert ist, ohne dass jedoch Kobalt(II)-hydroxid ausfällt. Gut geeignet ist der Bereich zwischen 8 und 9, wobei durch sym.-Collidin-Zugabe (pK = 7,59) oder Borat-Zugabe (pK = 9,14) der pH konstant gehalten wird.

N-(2-Diäthylaminoäthyl)-o-phenylendiamin ($RNEt_2$)

In langsamer Reaktion bildet sich aus dem Kobalt(II)-Komplex durch Einwirkung von Sauerstoff ein violettes Zwischenprodukt mit einem Absorptionsmaximum bei 550 nm. Je nach gewählten Bedingungen erreicht die Extinktion nach 1 bis 3 Stunden ein Maximum. Intermediär entsteht aus dem violetten Zwischenprodukt eine gelbe Partikel mit einem Maximum bei 418 nm und 2 Schultern bei 400 und 442 nm.



Figur 4 Spektren Autoxidation $RNEt_2$ / Co^{2+}

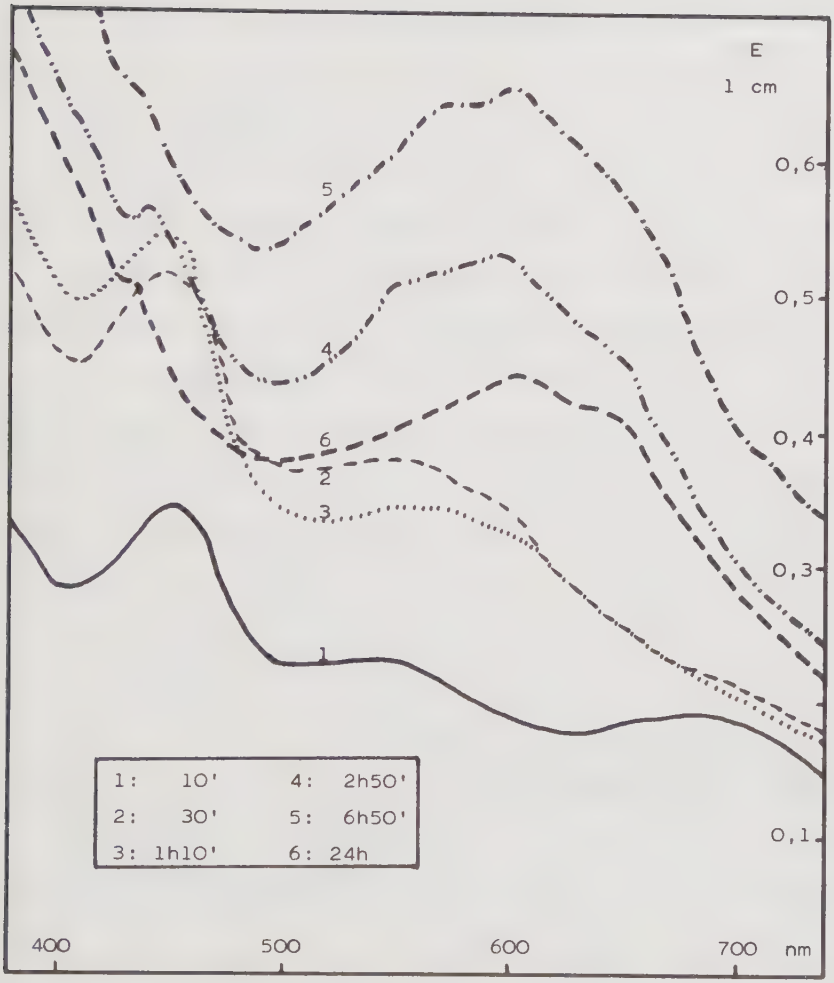
pH = 9,07 sym.-Collidin 0,05 M 25° C

$[Co^{2+}] = 10^{-4}$ M $[Lig] = 5 \cdot 10^{-4}$ M

Dieses zweite Zwischenprodukt ist nicht identisch mit dem ohne Metallzusatz erhaltenen Oxidationsprodukt; dessen Extinktionsmaximum liegt bei pH 9 bei 461 nm. Aus der gelben, bei 418 nm absorbierenden Partikel bildet sich ein grauschwarzer Niederschlag welcher sich nach einiger Zeit nur in konzentrierten Säuren lösen lässt. Nach 24 Stunden ist die überstehende Lösung farblos.

N-(2-Dimethylaminoäthyl)-o-phenylendiamin ($RNMe_2$)

Die Autoxidation des Kobalt(II)-Komplexes verläuft auch bei diesem Liganden über verschiedene, nicht isolierbare Stufen (Figur 5). Nach 10 Minuten zeigt das Spektrum 3 Banden: eine gut ausgebildete bei 446 nm und zwei breite Banden bei 530 nm und 680 nm. Im weiteren Verlauf der Reaktion nimmt die Absorption bei 446 nm zu, während sich bei 550 nm eine neue Bande bildet. Die Extinktion nimmt an dieser Stelle jedoch bald wieder ab ($E_{30'} > E_{1h10'}$); offenbar reagiert die dieser Bande zugeordnete Partikel relativ rasch zu Folgeprodukten weiter. Spätere Messungen zeigen bei wachsender Absorption eine Verschiebung der langwelligen Bande auf 600 nm und die Bildung einer Schulter bei 435 nm. Nach ungefähr 10 Stunden beginnt ein grauschwarzer, feiner Niederschlag auszufallen. Gleichzeitig beginnt sich die graublaue Lösung zu entfärben.



Figur 5 Spektren Autoxidation $RNMe_2$ / Co^{2+}

pH = 8,5 sym.-Collidin 0,05 M 25° C

$[Co^{2+}] = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ M $[Lig] = 5 \cdot 10^{-4}$ M

N-(2-Aminoäthyl)-o-phenylendiamin (RNH_2)

Wie Figur 6 zeigt, bildet der Kobalt(II)-Komplex dieses Liganden mit molekularem Sauerstoff ein braungelbes Zwischenprodukt mit einem Maximum bei 378 nm. Da diese Reaktion relativ rasch abläuft, benutzten wir für die Aufzeichnung der Spektren ein Perkin Elmer Spektrophotometer 402. Dieses Modell ermöglicht in einem raschen, automatischen Arbeitsablauf die wiederholte Aufnahme von Spektren in einem im voraus festgelegten Wellenlängenbereich.

Während des Zerfalls des braungelben Zwischenproduktes tritt in geringer Konzentration eine bei 465 nm absorbierende Partikel auf, welche dem durch Luftoxidation unter Kobaltausschluss entstehenden Phenazinderivat entspricht. Nach einigen Stunden entfärbt sich die nun grauschwarze, keine ausgeprägte Absorptionsbande mehr aufweisende Lösung und ein amorpher, schlammiger Niederschlag fällt aus.

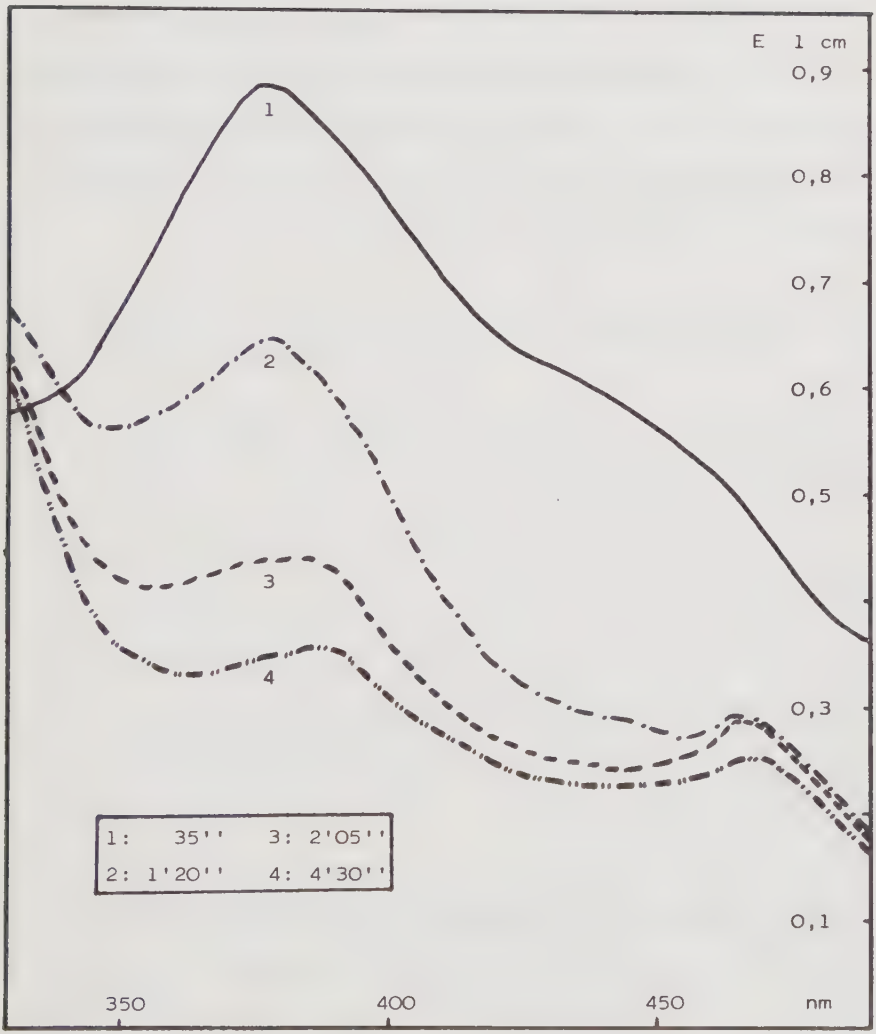
Bei sehr kleinen Kobaltkonzentrationen (Co : Lig < 1 : 50) bildet sich in langsamer Reaktion annähernd quantitativ das gelbe Phenazinderivat. Hier scheint die Katalyse des Kobalt(II)-Ions primär auf der Reaktion mit intermediär gebildeten Peroxiden zu beruhen:

$$ROOH + n\ Co \xrightarrow{k_i} \text{Radikale} \qquad (13)$$ [24,25]

Die Redoxaktivität des Co-Ions kann wie folgt beschrieben werden:

$$Co^{2+} + ROOH \longrightarrow Co^{3+} + RO^{\cdot} + OH^{-} \qquad (14)$$

$$Co^{3+} + ROOH \longrightarrow Co^{2+} + ROO^{\cdot} + H^{+} \qquad (15)$$



Figur 6 Spektren Autoxidation RNH_2 / Co^{2+}

pH = 8,94 Borat 0,1 M 25° C

$[Co^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4}$ M $[Lig] = 10^{-3}$ M

3.4. Potentiometrische Messungen

Mit Hilfe der potentiometrischen Messungen haben wir die Dissoziationskonstanten der 3 Liganden und die Komplexzerfallskonstanten für das System Kobalt(II)-RNH_2 bestimmt. Ferner wurde die Komplexbildung von Cu^{2+} und Ni^{2+} mit RNH_2 untersucht.

3.4.1. Experimentelles

Temperatur

Die zu titrierenden Lösungen werden auf $25^{\circ} \pm 0{,}1^{\circ}$ C thermostatisiert.

Reagenzien

1 M NaOH (Titrisol, Merck) mit Kaliumhydrogenphtalat eingestellt

Eichpuffer pH 4.00, 7.00, 9.00 (Metrohm)

$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (p.a. Merck) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (p.a. Merck)

$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Analar, BDH)

Hydroperchlorate der Liganden

Alle für potentiometrische Messungen verwendeten Lösungen sind 0,1 M an KNO_3 (p.a. Merck)

Elektroden

Kombinierte Glaselektrode EA 121 UX der Firma Metrohm

Messtechnik

Vor Beginn der Messung werden die Lösungen während 15 Minuten mit

99,99 % Stickstoff gespült. Während der Titration wird der Stickstoff über die Messlösung geleitet.

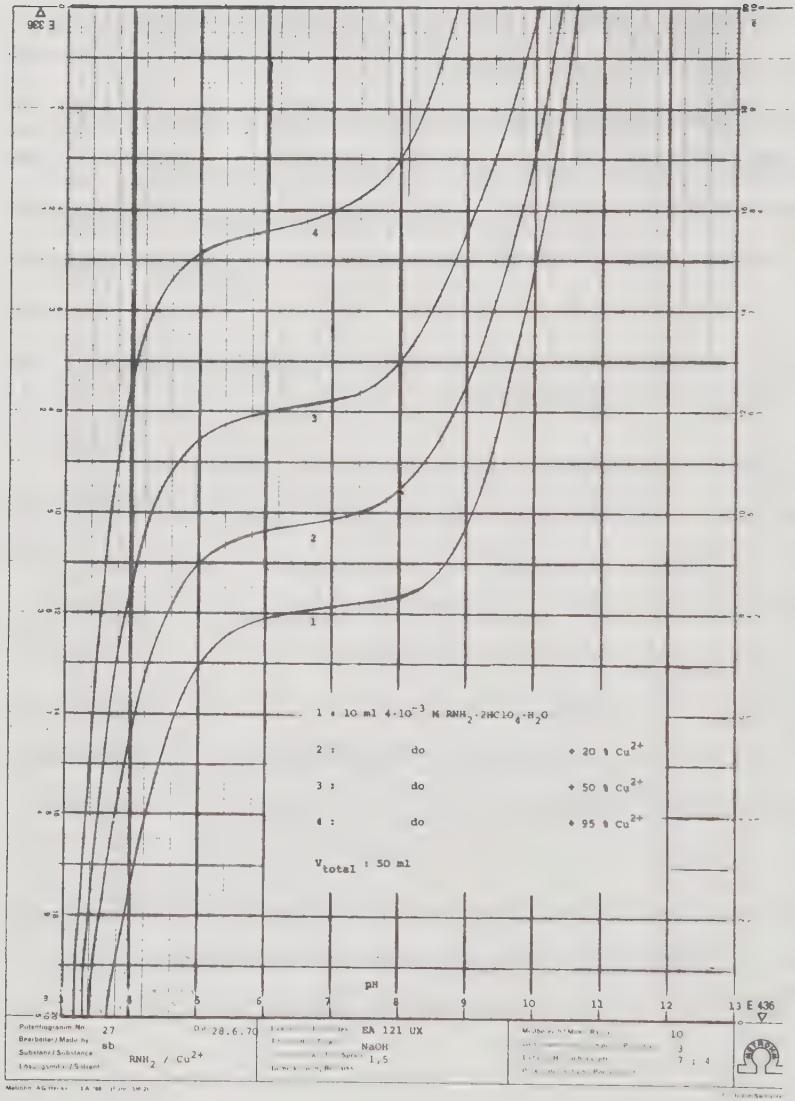
Alle Titrationen mit dem Potentiographen erfolgen bei konstanter Titriergeschwindigkeit. Die Dauer einer Messung (Zugabe von 1 ml NaOH) beträgt 30 Minuten. Die konstante Geschwindigkeit hat den Vorteil, dass durch Diffusion bedingte Fehler eliminiert werden.

3.4.2. Titrationskurven von Kupfer(II)-RNH_2-Komplexen und Nickel(II)-RNH_2-Komplexen

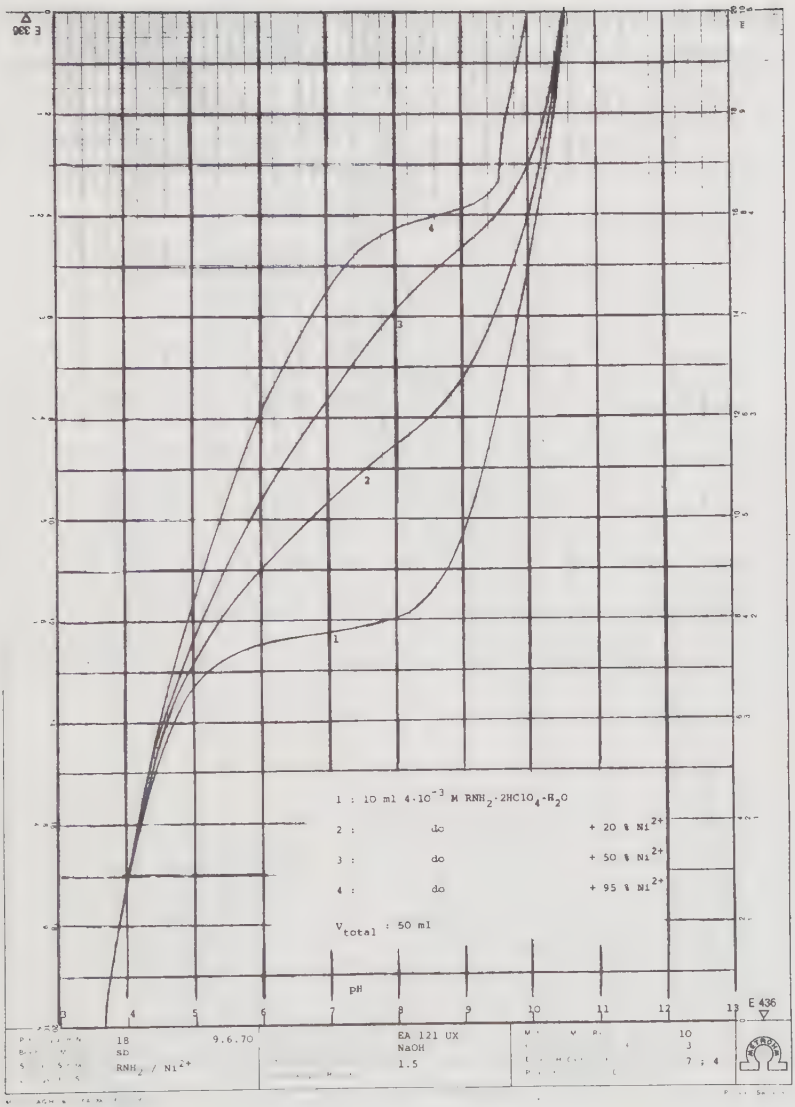
Wie aus Figur 7 hervorgeht, liegt bei pH 3,5 bereits der Cu^{2+}-RNH_2-Komplex vor. Die schwach blauen Komplexe gehen bei höheren pH-Werten in einen Hydroxokomplex über. Wie zu erwarten war, wird mit Kupfer(II) kein 1:2 Komplex gebildet, da das zweiwertige Kupfer die Koordinationszahl 4 besitzt.

Nickel(II) bildet mit RNH_2 weniger stabile Komplexe als Kupfer(II). Die Komplexbildung beginnt erst bei pH 4,2 (Figur 8), wobei wir nebst dem 1:1 Komplex auch den 1:2 Komplex vorfinden.

Bei 20 % Metallzusatz liegt bei pH 8 quantitativ der 1:2 Komplex vor. Der 1:1 Komplex (95 % Metallzusatz) bildet einen Hydroxokomplex; bei pH 9,6 fällt jedoch Nickelhydroxid aus.

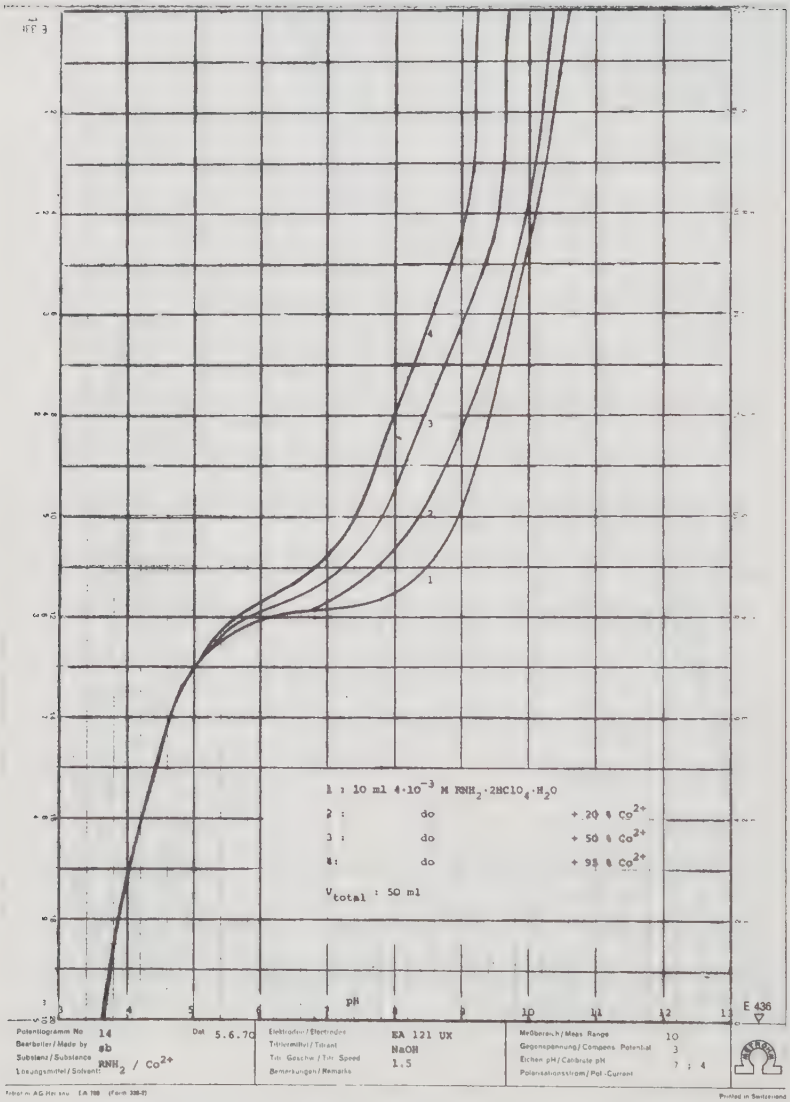


Figur 7 Titrationskurven von RNH_2 / Cu^{2+} bei verschiedenen Metallkonzentrationen



Figur 8 Titrationskurven von RNH_2 / Ni^{2+} bei verschiedenen Metallkonzentrationen

3.4.3. Titrationskurven von Kobalt(II)-RNH_2-Komplexen



Figur 9 Titrationskurven von RNH_2 / Co^{2+} bei verschiedenen Metallkonzentrationen

3.4.4. Säuredissoziationskonstanten und Komplexbildungseigenschaften von RNH_2, $RNMe_2$ und $RNEt_2$

Säuredissoziationskonstanten

	pS_1	pS_2
RNH_2	4.22	9.43
$RNMe_2$	4.15	8.95
$RNEt_2$	4.10	9.51

Es fällt auf, dass die 2. Dissoziationskonstante von $RNMe_2$ um einen Faktor 3 grösser ist als jene von RNH_2. Aehnlich Unregelmässigkeiten in homologen Reihen wurden beispielsweise für die Verbindungen Methylamin, Dimethylamin und Trimethylamin gefunden.
Einerseits wird durch den positiven induktiven Effekt der Alkylgruppe die Basizität verstärkt, andrerseits erschwert die sterische Hinderung die Stabilisierung des Kations durch Hydratation.

Komplexbildung

Die durch Substitution der beiden Protonen der aliphatischen Aminogruppe bewirkte sterische Hinderung erschwert die Komplexbildung mit Kobalt(II). In der folgenden Tabelle sind als Mass für die Komplexbildung die bei pH 8,5 durch Metallzusatz zusätzlich freigewordenen Protonen aufgezeichnet (in % der Ligandkonzentration)

Metallzusatz	20 %	50 %	95 %
RNH_2	15	37	57
$RNMe_2$	3,5	8,5	13
$RNEt_2$	2,2	3,5	5

3.4.5. Mathematische Auswertung der Kobalt(II)-RNH_2 Komplexe

Die Gleichgewichtskonstanten wurden aus den Titrationskurven mit einem Digitalcomputer UNIVAC 1108 der Firma Sandoz AG berechnet. Das von Kaden und Zuberbühler [27] entwickelte Hauptprogramm VARIAT berechnet durch Minimalisierung der Quadratsumme die besten Konstanten. Mit demselben Haupt- und Unter-Programm wird anschliessend die Partikelverteilung bestimmt.

Definitionen

Säuredissoziationskonstanten

$$\frac{H \cdot HL}{H_2L} = S_1 \qquad \frac{H \cdot L}{HL} = S_2$$

Komplexzerfallskonstanten

$$\frac{Co \cdot L}{CoL} = C_1 \qquad \frac{CoL \cdot L}{CoL_2} = C_2 \qquad \frac{CoLOH \cdot H}{CoL} = C_3$$

Im Unterprogramm sind die Beziehungen zwischen den folgenden Partikeln festgelegt: H_2L HL L Co CoL CoL_2 CoLOH

$$CoL = \frac{Co \cdot HL \cdot S_2}{C_1 \cdot H} \qquad CoL_2 = \frac{Co \cdot HL^2 \cdot S_2^2}{C_1 \cdot C_2 \cdot H^2}$$

$$CoLOH = \frac{Co \cdot HL \cdot S_2 \cdot C_3}{C_1 \cdot H^2}$$

$$Co^* = Co + Co \cdot HL \left(\frac{S_2}{C_1 \cdot H} + \frac{S_2 \cdot C_3}{C_1 \cdot H^2} \right) + Co \cdot HL^2 \left(\frac{(S_2)^2}{C_1 \cdot H^2 \cdot C_2} \right)$$

$$H^* = HL \left(\frac{2H}{S_1} + 1 \right) - \frac{Co \cdot HL \cdot S_2 \cdot C_3}{C_1 \cdot H^2} + H - \frac{WK}{H}$$

$$L^* = HL \left(\frac{H}{S_1} + \frac{S_2}{H} + 1 \right) + Co \cdot HL \left(\frac{S_2}{C_1 \cdot H} + \frac{S_2 \cdot C_3}{C_1 \cdot H^2} \right) + 2Co \cdot HL^2 \left(\frac{(S_2)^2}{C_1 \cdot H^2 \cdot C_2} \right)$$

$$OHB = \left(\frac{1-H^*}{2L^*} \right) \cdot EQ$$

Durch Vergleich der berechneten Menge NaOH (OHB) mit dem experimentellen Basenverbrauch ermittelt der Computer die besten Konstanten.

3.4.6. Resultate und Partikelverteilung

pS_1	pS_2	pC_1	pC_2	pC_3
4,22	9,43	4,44	2,69	10,36

Die Standardabweichung für die 3 pC Werte beträgt unter Berücksichtigung von 2 verschiedenen Titrationskurven (50 % und 95 % Metallzusatz) 3,2 ‰ .

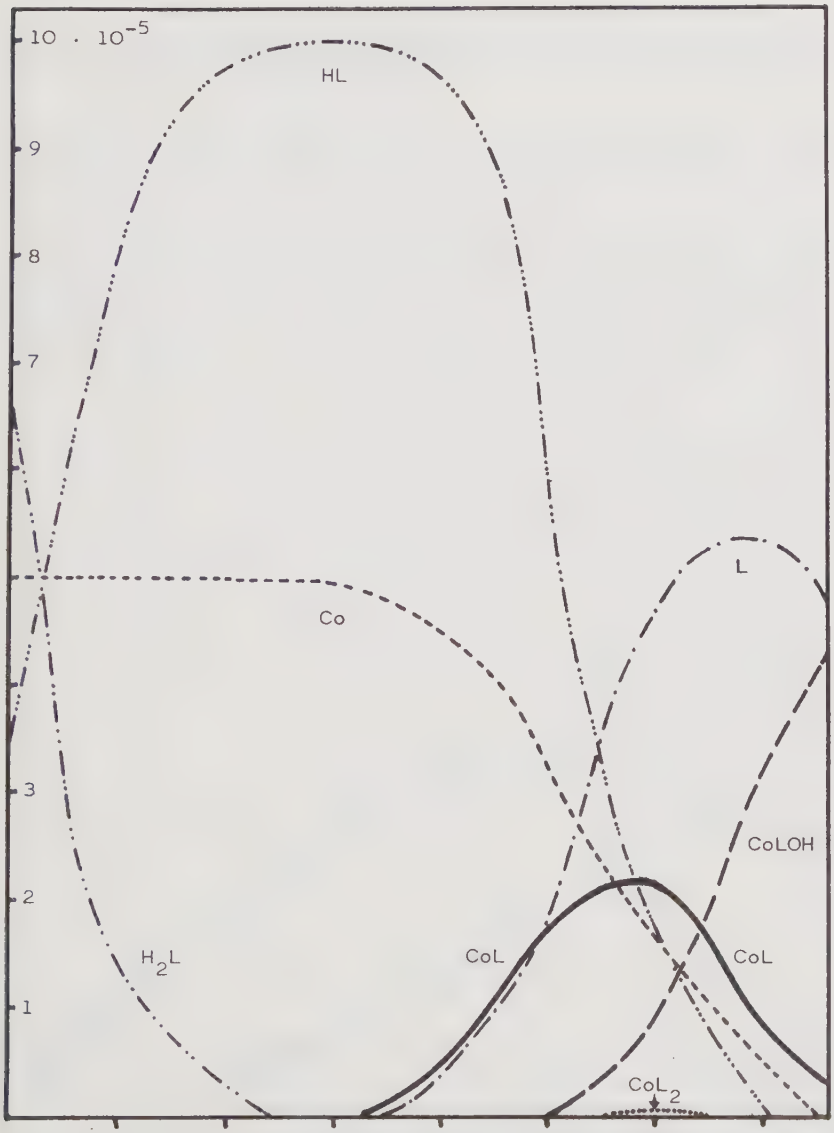
Aus den Komplexzerfallskonstanten geht hervor, dass die Komplexbildung mit Co^{2+} relativ schwach ist.

In Figur 10 ist die Partikelverteilung für Co : Lig - Verhältnis von 1 : 2 qualitativ aufgezeichnet.

Der grösste Teil der kinetischen Untersuchungen erfolgte bei pH 9. Bei den für die Aufzeichnung der Partikelverteilung gewählten Konzentrationen finden wir bei diesem pH eine CoL-Konzentration von $1{,}78 \cdot 10^{-5}$. Bezogen auf die totale Metallkonzentration entspricht dies einer Ausbildung des 1:1-Komplexes von 36 %.

Die Partikel CoLOH liegt bei pH 9 in einer Konzentration von $7{,}78 \cdot 10^{-7}$ vor. Bezogen auf die CoL-Konzentration entspricht dies einer Ausbildung von 4,4 %.

Die grösste Konzentration an 1:2-Komplex wird bei pH 10 erreicht. Bezogen auf die totale Metallkonzentration beträgt die maximale Konzentration an CoL_2 nur 1,1 % .



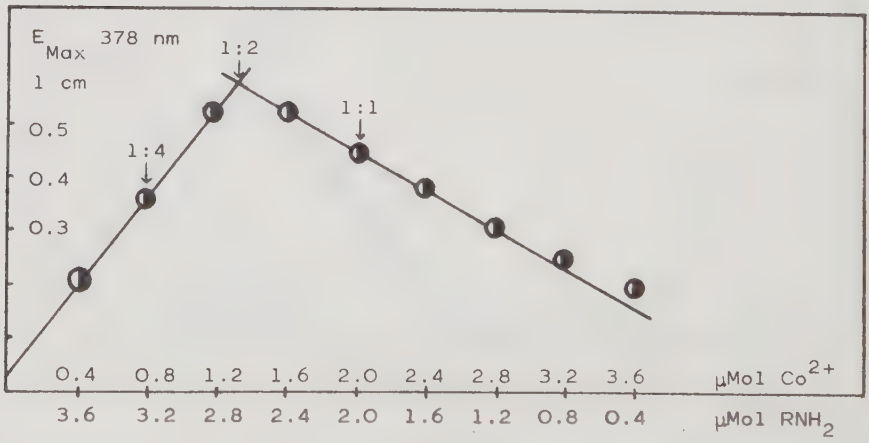
Figur 10 Verteilungskurven Co^{2+} / RNH_2

Co^{2+} = $5 \cdot 10^{-5}$ Lig = 10^{-4}

3.5. Charakterisierung des Zwischenproduktes 378 nm

3.5.1. Bestimmung des Kobalt-Ligand Verhältnisses von ZP_{378}

Mit Hilfe der von Job [27] beschriebenen Methode bestimmten wir in sauerstoffgesättigten Lösungen das Metall-Ligand Verhältnis des braungelben Zwischenproduktes. In Figur 11 sind die maximal erreichten Konzentrationen an Zwischenprodukt als Funktion des Kobalt-Ligand Verhältnisses aufgetragen. Wie wir noch zeigen werden, finden bis zum Zeitpunkt, wo die maximale Menge an Zwischenprodukt gebildet wird (ca. 1 Minute), bereits Neben- oder Folgereaktionen statt. Daher ist der Schluss, dass das Zwischenprodukt Metall:Ligand im Verhältnis 1:2 enthält, zwar wahrscheinlich, doch nicht zwingend.

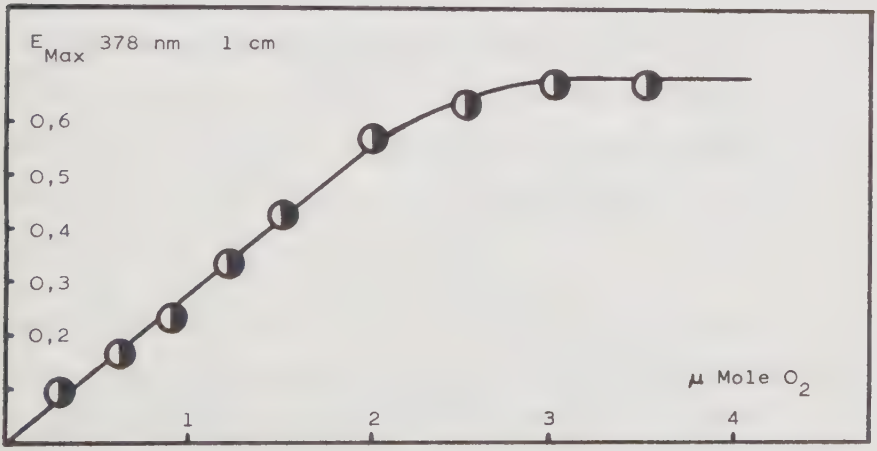


Figur 11 Job-Verteilung Lösungen O_2-gesättigt Borat pH 9

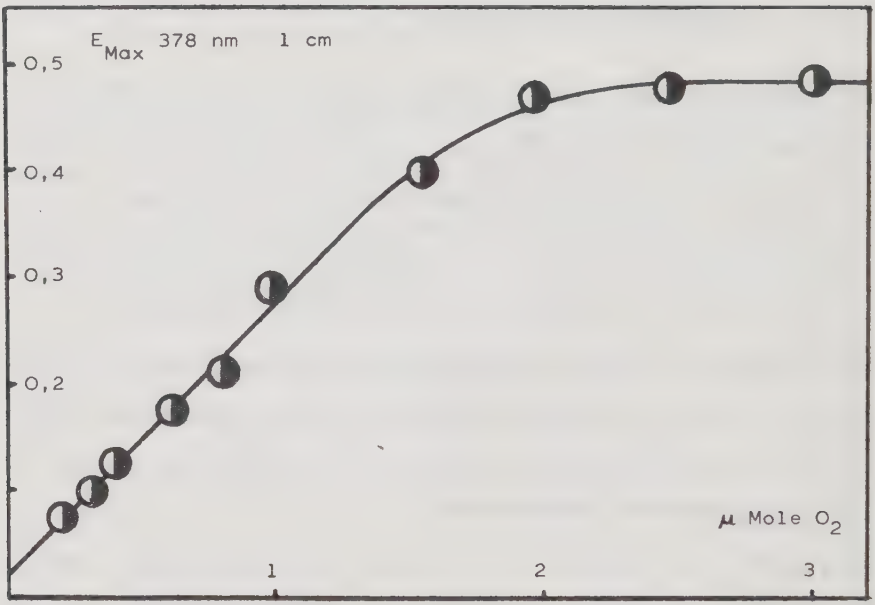
3.5.2. Bildung des Zwischenproduktes in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration

Um das bei der Reaktion mit molekularem Sauerstoff entstehende Zwischenprodukt charakterisieren zu können, versuchten wir die zu seiner Bildung benötigte Menge Sauerstoff zu bestimmen. Dazu verwendeten wir die von Fallab [28] beschriebene Methode der kolorimetrischen Titration mit sauerstoffgesättigtem Wasser.

Die Ergebnisse von zwei Mess-Serien sind in Figur 12 (Co:Lig = 1:2) und Figur 13 (Co:Lig = 1:40) aufgezeichnet. Erstaunlicherweise wird zur maximalen Ausbildung des Zwischenproduktes viel mehr Sauerstoff gebraucht als erwartet wurde.



Figur 12 Bildung des Zwischenproduktes in Abhängigkeit von $[O_2]$
Co:Lig = 1:2
$[Co^{2+}] = 2{,}66 \cdot 10^{-4}$ (0,8 u Mol) $[Lig] = 5{,}33 \cdot 10^{-4}$
pH = 9 (0,1 M Borat)



Figur 13 Bildung des Zwischenproduktes in Abhängigkeit von $[O_2]$

Co:Lig = 1:40

$[Co^{2+}] = 1{,}33 \cdot 10^{-4}$ (0,4 u Mol) $[Lig] = 5{,}33 \cdot 10^{-3}$

pH = 9 (0,1 M Borat)

Bei einem Kobalt-Ligand Verhältnis von 1:2 nimmt die Konzentration an Zwischenprodukt zu, bis pro Mol Kobalt ca. 3 Mol Sauerstoff zugegeben werden. Für ein Metall-Ligand Verhältnis von 1:40 liegt dieser Wert sogar bei 4.5 Mol Sauerstoff pro Mol Kobalt.

Zur Verifizierung dieser Resultate wurde als Kontroll-Lösung eine frische Kobalt(II)-nitratlösung gleicher Konzentration wie die Messlösung hergestellt. Durch Atomabsorptionsmessungen konnte die Identität der Mess- und der Kontroll-Lösung festgestellt werden. Die Zuverlässigkeit der Messmethode wurde durch Oxigraphmessungen, welche eine direkte Bestimmung der zugegebenen Sauerstoffmenge erlauben, geprüft. Die Abweichungen waren kleiner als 5 % .

Die unerwarteten Resultate können mit sauerstoffverbrauchenden Neben- oder Folgereaktionen erklärt werden. Obwohl wir zeigen konnten, dass bereits vor Erreichen des maximalen Extinktionswertes weitere sauerstoffverbrauchende Reaktionen auftreten, scheint uns diese Interpretation allein zur Erklärung des grossen Sauerstoffbedarfs nicht zu genügen. Wir nehmen an, dass der Bildung des Zwischenproduktes ein reversibler Schritt (16) vorausgeht, sodass nicht nur die absolute Menge an Sauerstoff, sondern auch dessen Konzentration in Mol/Liter die Bildung des Zwischenproduktes beeinflusst. Der reversible Schritt muss der Bildung des Zwischenproduktes nicht unbedingt vorgelagert sein; er kann auch direkt für dessen Bildung verantwortlich sein (17).

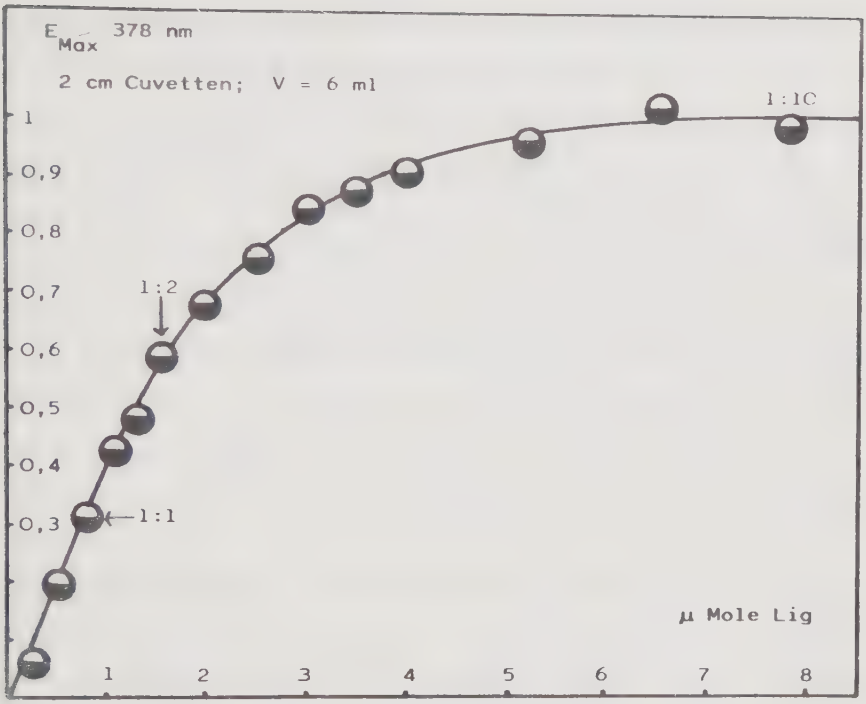
$$A + O_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \xrightarrow{k_2} ZP_{378} \xrightarrow{k_3} \qquad (16)$$

$$A + O_2 \xrightarrow{k_1} B + H_2O_2 \qquad B + O_2 \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} ZP_{378} \xrightarrow{k_3} \qquad (17)$$

Durch Einspritzen von konzentrierter Perchlorsäure oder von EDTA (Aethylendiamintetraessigsäure) ins Messgefäss versuchten wir am Oxigraphen das Freisetzen von Sauerstoff zu beobachten. Perchlorsäure hemmt die Weiterreaktion vollständig (pH im Messgefäss = 2), während ein Ueberschuss an EDTA die Reaktionsgeschwindigkeit um einen Faktor 100 verlangsamt. Das Freiwerden von Sauerstoff konnte nicht beobachtet werden. Die drastische Veränderung der Reaktionsbedingungen kann aber sehr wohl statt der erhofften Rückreaktion Folgereaktionen bewirken.

3.5.3. Bildung des Zwischenproduktes in Abhängigkeit der Ligand-Konzentration

In Figur 14 ist die Konzentration an Zwischenprodukt in Funktion der Ligandmenge aufgetragen. Die Zunahme an Zwischenprodukt erfolgt zunächst proportional zur Ligandkonzentration. Die maximale Konzentration wird bei einem Kobalt-Ligand Verhältnis von etwa 1:8 erreicht. Die im vorangehenden Abschnitt beschriebene Untersuchung des Sauerstoffverbrauchs hat gezeigt, dass beim Verhältnis 1:40 4,5 Mol und beim Verhältnis 1:2 3 Mol Sauerstoff pro Mol Kobalt benötigt werden. Wie aus Figur 14 hervorgeht, werden bei einem Kobalt-Ligand Verhältnis von 1:2 bezogen auf den Sättigungswert ca. 60 % Zwischenprodukt gebildet. Da bei diesem Verhältnis die Sättigungskonzentration tiefer liegt, braucht es zur Bildung dieser Konzentration entsprechend weniger Sauerstoff. Damit ist der im vorangehenden Abschnitt festgestellte unterschiedliche O_2-Verbrauch erklärt.



Figur 14 Konzentration des Zwischenproduktes in Abhangigkeit von [Lig]

$[Co^{2+}] = 1{,}33 \cdot 10^{-4}$ M (0,8 µ Mol)

pH = 9 (0,1 Borat)

O_2-Ueberschuss

3.5.4. Zerfall des Zwischenproduktes

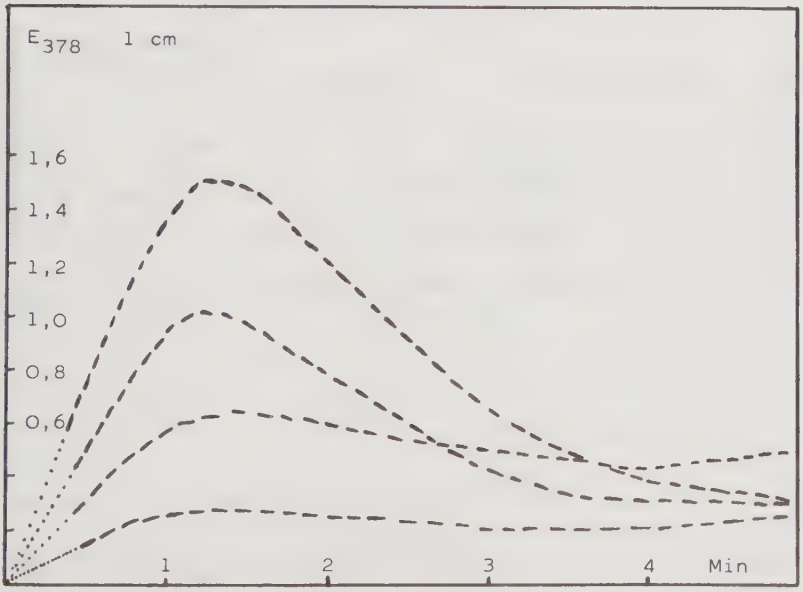
Die Untersuchung des Zerfalls des braungelben Zwischenproduktes erfolgte durch Parallelmessungen am Oxigraphen und am Spektrophotometer. Damit die Resultate vergleichbar sind, arbeiteten wir in einem geschlossenen System. Während beim Oxigraphen naturgemäss ein solches vorliegt, benutzten wir für die spektrophotometrischen Messungen 1 cm Quarz-Cuvetten mit Teflonstopfen. Nach dem Mischen von Metall- und Ligandlösung füllten wir die Cuvette bis zum Rand mit der Reaktionslösung und setzten anschliessend vorsichtig den Teflonstopfen auf. Mit etwas Uebung war es möglich, in kurzer Zeit eine luftblasenfreie Lösung zu erhalten.

Zunächst untersuchten wir Bildung und Zerfall des Zwischenproduktes bei Sauerstoffunterschuss. Bei den gewählten Bedingungen nimmt E_{378} nach etwa 2 Minuten wieder ab. Zu diesem Zeitpunkt wurden bereits 93 % des ursprünglich vorhandenen Sauerstoffs verbraucht. Auch wenn am Oxigraphen kein Sauerstoff mehr festgestellt werden kann, geht der Zerfall des Zwischenproduktes weiter. Aus diesen Resultaten schliessen wir, dass der Zerfall des Zwischenproduktes in seiner ersten Phase keinen molekularen, im Reaktionsmedium gelösten Sauerstoff benötigt.

Uebersteigt das Produkt aus molarem Extinktionskoeffizienten und Konzentration des ZP den Wert von 0.4 ($E > 0.4$, wenn Schichtdicke $d = 1$ cm), so ist die Zerfallsgeschwindigkeit linear von der maxi-

mal ausgebildeten Menge ZP_{378} abhängig. Ist die Extinktion (1 cm) von ZP_{378} kleiner als 0.4, so kann spektrophotometrisch ($-dE_{378}/dt$) kein Zerfall beobachtet werden (Figur 15). Dies gilt unabhängig von der Kobalt-, Ligand- oder Sauerstoffkonzentration. Die Linearität wurde durch Auswerten von 30 Messungen bei verschiedenen Kobalt-Ligand Verhältnissen und in einem Bereich von $E_{Max_{378}}$ von 0.5 bis 1.6 (1 cm Cuvetten) bestimmt.

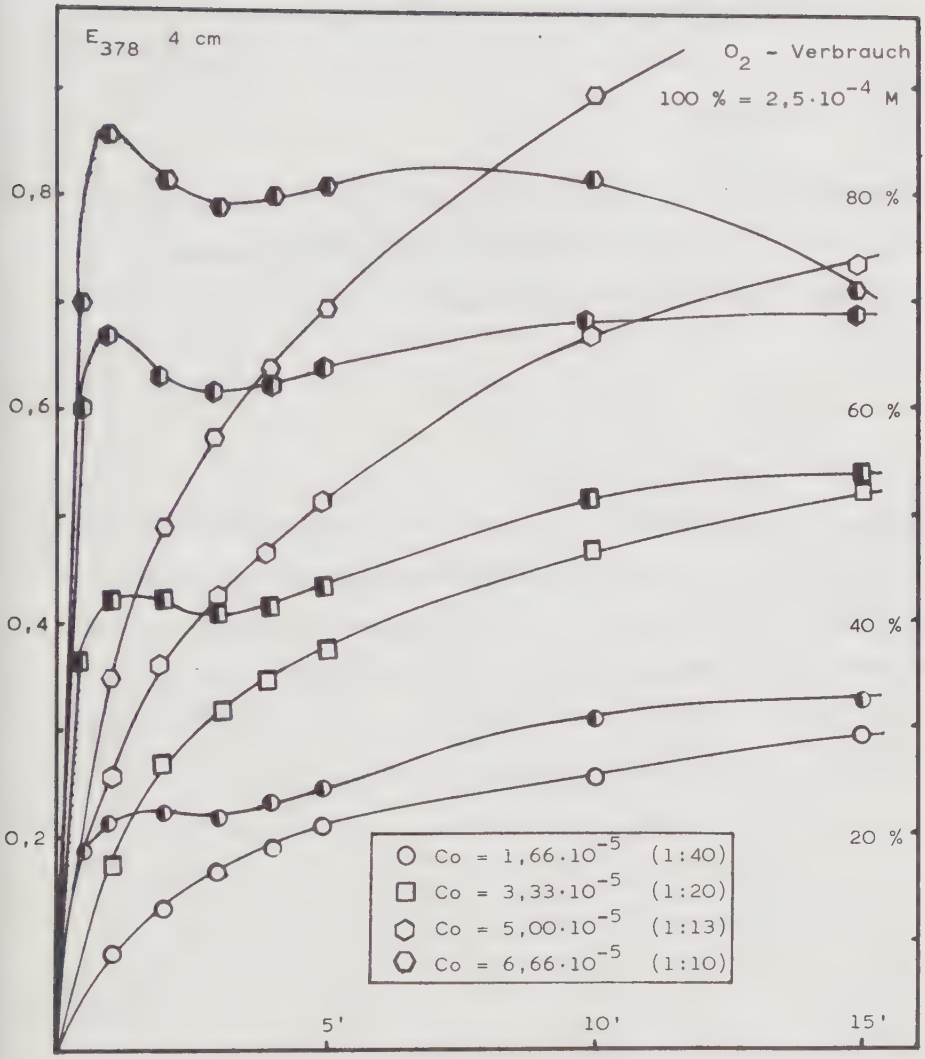
Die berechnete Standardabweichung $\left(\sqrt{\frac{\Sigma(\Delta x_i)^2}{n.(n-1)}}\right)$ der Geraden beträgt nur 2.4 % .



Figur 15 Zerfall des Zwischenproduktes

Figur 16 zeigt Bildung und Zerfall des Zwischenproduktes und den damit verbundenen Sauerstoffverbrauch für den Fall, dass der Sauerstoff im Ueberschuss vorhanden ist. Wir können keine Beziehungen zwischen den kolorimetrischen und den entsprechenden Oxigraphmessungen aufzeigen, was auf eine komplizierte Verflechtung der einzelnen Reaktionsschritte schliessen lässt. Bei den gewählten Bedingungen wird E_{Max} nach 1 Minute erreicht und innerhalb der nächsten 4 Minuten ändert die Konzentration an ZP_{378} um weniger als 10 % . In dieser Zeitspanne wird jedoch weiterhin Sauerstoff verbraucht; die Zunahme schwankt zwischen 133 % (Co:Lig = 1:10) und 101 % (Co:Lig = 1:40). Spektrophotometrisch können keine weiteren Partikeln beobachtet werden.

Aus den bisher erwähnten Untersuchungen folgt, dass bereits nach sehr kurzer Zeit verschiedene Parallel- und Folgereaktionen ablaufen. Da es in wässrigem Milieu nicht möglich ist, diese Reaktionen einzeln zu erfassen, versuchten wir den Reaktionsverlauf durch Messung der Anfangsgeschwindigkeit zu klären.



Figur 16 Parallelmessungen Spektrophotometer - Oxigraph

[Lig] = $6,66 \cdot 10^{-4}$ M pH = 9 (0,1 M Borat)

= Kolorimetrische Messungen

= Oxigraphmessungen

3.6. Kinetische Untersuchungen des Co^{2+}-RNH_2-Systems

3.6.1. Experimentelles

Die Methode der Anfangsgeschwindigkeiten erlaubt die Reaktionsordnung in bezug auf die verschiedenen Reaktionsteilnehmer zu bestimmen. Für das Geschwindigkeitsgesetz der Art

$$\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \cdot [C]^c \qquad (18)$$

lässt sich die Reaktionsordnung bezüglich eines Reaktanden durch Auftragen des Logarithmus der Anfangsgeschwindigkeit v_o gegen den Logarithmus der Konzentration eines Reaktionsteilnehmers bestimmen. Wird die Konzentration von A variiert, während die anderen Konzentrationen konstant gehalten werden, dann erhält man aus (18) die Beziehung (19), beziehungsweise (20).

$$\frac{d[A]}{dt} = k'[A]^a \qquad (19)$$

$$\log \frac{d[A]}{dt} = \log v_o = \log k' + a \cdot \log[A] \qquad (20)$$

Aus Gleichung (20) kann a, die Reaktionsordnung in bezug auf die Komponente A, ermittelt werden. Die Bestimmung der Anfangsge-

schwindigkeit erfolgt graphisch durch Anlegen einer Tangente an die Reaktionskurve. Verläuft diese Tangente durch den Nullpunkt der Zeitkoordinate, so liegt keine Induktionsperiode vor.

Sowohl spektrophotometrische als auch Oxigraph-Messungen zeigen unter gewissen Bedingungen Induktionsperioden, sodass die Auswertung in diesen Fällen vorsichtig zu erfolgen hat. Wo nicht anders erwähnt, treten in den im folgenden diskutierten Messungen keine Induktionsperioden auf.

Mit der Stopped-flow Apparatur wird die Lichtabsorption als Transmission gemessen. Um eine Umrechnung der einzelnen Transmissionswerte in Extinktionswerte zu vermeiden, werden die Reaktionsbedingungen so gewählt, dass der Messbereich stets zwischen 100 und 99 % resp. 100 und 90 % Transmission liegt. In diesem Bereich ist T zu E proportional.

Nachdem wir $\Delta T/\Delta t$ graphisch ermittelt haben, berechnen wir v_o mit Hilfe eines einfachen Programms auf dem Tischcomputer Olivetti Programma 101. Da der genaue ε-Wert des Zwischenproduktes nicht bekannt ist, geben wir v_o nicht als absolute Grösse dc/dt sondern als $dE/dt = v_{o\ rel}$ an.

3.6.2. Ligandabhängigkeit

Durch Variation der Ligandkonzentration bei konstanter Kobalt-, Sauerstoff- und Protonenkonzentration untersuchten wir die Reaktionsordnung des 1:1 Komplexes CoL. Gleichzeitig versuchten wir den Einfluss des 1:2 Komplexes auf die Anfangsgeschwindigkeit der Autoxidation zu bestimmen. Die Konzentration von CoL_2 ist stets viel kleiner als jene von CoL. Bezogen auf CoL beträgt sie maximal 4.5 % (Co:Lig = 1:35, Stopped-flow Messungen, Figur 18).

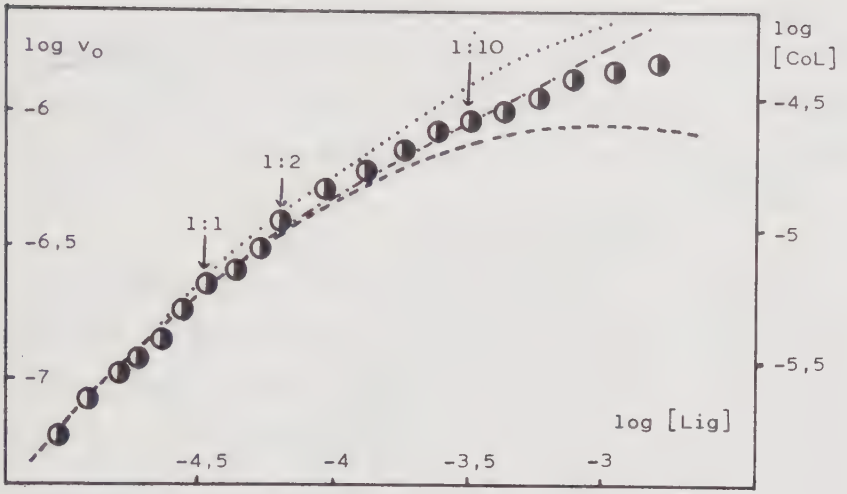
Bei konstantem pH beeinflusst der Hydroxokomplex CoLOH die Bestimmung der Reaktionsordnung in bezug auf CoL nicht, wenn wir von der vernünftigen Annahme ausgehen, dass CoL und CoLOH die gleiche Reaktionsordnung besitzen (21,22,23).

$$v_o = k_1[CoL]^n + k_2[CoLOH]^n = k_1[CoL]^n + k_2' \cdot f[CoL]^n \qquad (21)$$

$$v_o = (k_1 + k_2' \cdot f)[CoL]^n = k^*[CoL]^n \qquad (22)$$

$$\log v_o = \log k^* + n \cdot \log[CoL] \qquad (23)$$

Die Messungen der Ligandabhängigkeit wurden in einem Boratpuffer vom pH 9 durchgeführt. Bei diesem pH werden bezogen auf CoL 4.4 % CoLOH ausgebildet; f in Gleichung (21,22) ist folglich 0,044 .



Figur 17 Abhängigkeit von der Ligandkonzentration (Oxigraph)

$[Co^{2+}] = 3{,}33 \cdot 10^{-5}$ M pH = 9 (0,1 M Borat)

[Lig] = $10^{-5} - 2 \cdot 10^{-3}$ M (Co:Lig = 1:0,3 - 1:60)

---- log[CoL]-Kurve (log[CoL] = f(log[Lig])

..... berechnete Kurve $k_2/k_1 = 10$

-·-·-·- berechnete Kurve $k_2/k_1 = 7$

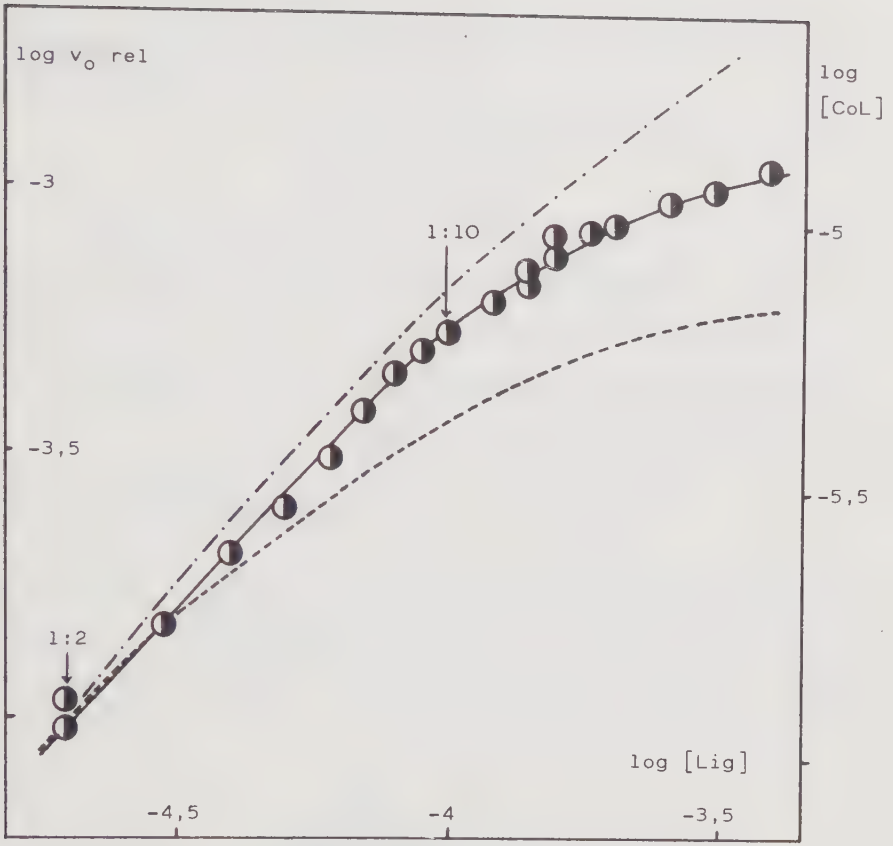
In Figur 17 ist die am Oxigraphen gemessene Ligandabhängigkeit aufgezeichnet. Bei kleinen Ligandkonzentrationen (log L < -4.5) tritt eine Induktionsperiode von ca. 20 sec auf. Die experimentell ermittelten Geschwindigkeitswerte lassen sich mit der CoL-Konzentration allein nicht befriedigend erklären. Daher wird versucht, die Partikel CoL_2 in das Geschwindigkeitsgesetz miteinzubeziehen (24)

$$v_o = k_1[CoL] + k_2[CoL_2] \qquad (24)$$

Wenn log [L] < -4.5 sind die Kurven von log v_o und log [CoL] identisch. Der Geschwindigkeitsbeitrag von CoL_2 kann in diesem Gebiet vernachlässigt werden, was vernünftig ist, da $[CoL_2] <$ 0.3%[CoL].

Auf Grund der vom Computer errechneten Partikelverteilung versuchen wir durch Variation von k_2/k_1 die berechnete Kurve der experimentellen anzugleichen. Bei einem k_2/k_1-Wert von 10 ergibt sich eine Uebereinstimmung bis zur Ligandkonzentration von 10^{-4} M. Der Verlauf der experimentellen Kurve bei grösserer Ligandkonzentration ist damit jedoch nicht erklärt. Wie Figur 17 zeigt, vermögen auch kleinere k_2/k_1-Werte den Reaktionsverlauf nicht befriedigend zu erklären.

Die mit der Stopped-flow Apparatur gemessene Ligandabhängigkeit ist in Figur 18 dargestellt. Auch hier zeigt sich bei kleiner Ligandkonzentration (log [CoL] $\ll -4.5$) eine Induktionsperiode von etwa 20 sec. Analog zu den Oxigraphmessungen versuchen wir durch Einbezug der Partikel CoL_2 die berechnete Kurve der experimentellen anzugleichen. Auch in diesem Fall lässt sich die experimentelle Kurve durch diese Methode nicht befriedigend erklären. Der optimale k_2/k_1-Wert liegt bei 40 und ist somit um einen Faktor 4 grösser als bei den oben diskutierten Oxigraphmessungen. Der grosse Unterschied der k_2/k_1-Werte und die schlechte Uebereinstimmung von berechneten und experimentellen Geschwindigkeiten machen es unwahrscheinlich, dass die beobachteten Geschwindigkeiten mit den



Figur 18 Abhängigkeit von der Ligandkonzentration (Stopped-flow)

$[Co^{2+}] = 10^{-5}$ M pH = 9 (0,1 M Borat)

[Lig] = $2 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-4}$ M (Co:Lig = 1:2 - 1:40)

——— experimentelle Kurve log v_o = f(log [Lig])

– – – – – – log CoL -Kurve log [CoL] = f(log [Lig])

—·—·—·— berechnete Kurve k_2/k_1 = 40

beiden Partikeln CoL und CoL_2 erklärt werden können. Da aber nicht feststeht, ob bei der kolorimetrischen Methode wirklich diesselbe Reaktion wie am Oxigraphen gemessen wird, dehnen wir unsere Untersuchungen auf weitere Oxigraphmessungen aus.

Aus drei Mess-Serien zur Bestimmung der Sauerstoffabhängigkeit greifen wir die Messwerte für die Sauerstoffkonzentration $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ M (Luftsättigung) heraus.

	Co:Lig	$[CoL]$	$[CoL_2]$	v_o
1	1:40	$1{,}22 \cdot 10^{-5}$	$1{,}14 \cdot 10^{-6}$	$6{,}01 \cdot 10^{-7}$
2	1:2	$1{,}86 \cdot 10^{-5}$	$2{,}09 \cdot 10^{-7}$	$7{,}95 \cdot 10^{-7}$
3	1:1	$3{,}44 \cdot 10^{-4}$	$9{,}59 \cdot 10^{-6}$	$8{,}62 \cdot 10^{-6}$

Bei konstanter Sauerstoff- und Protonenkonzentration und einer Temperatur von 25° C soll gelten:

$$\frac{v_o{}^a}{v_o{}^b} = y = \frac{k_1[CoL]_a + k_2[CoL_2]_a}{k_1[CoL]_b + k_2[CoL_2]_b} \qquad (25)$$

Durch Umformen erhalten wir:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{[CoL]_a - [CoL]_b \cdot y}{[CoL_2]_b \cdot y - [CoL_2]_a} \qquad (26)$$

Aus den auf Seite 56 angeführten Messwerten resultieren die folgenden k_2/k_1-Werte:

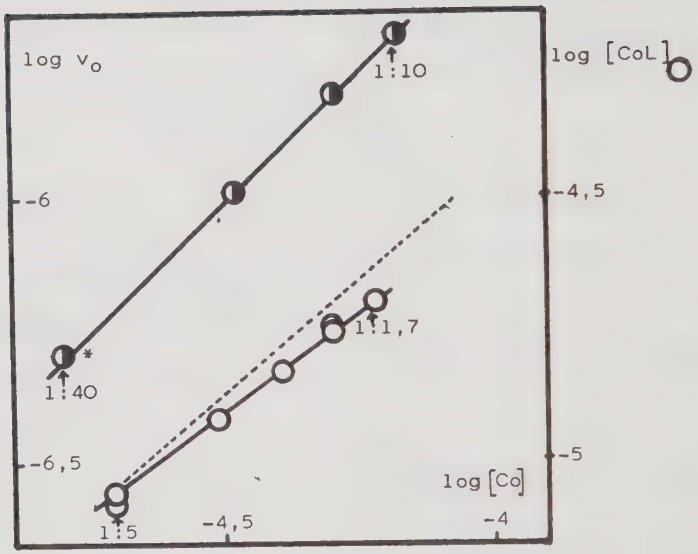
1,5	(1 und 2)
22,3	(1 und 3)
-18,8	(2 und 3)

Die stark voneinander abweichenden Resultate sprechen für die oben angeführte Annahme, dass die beobachteten Geschwindigkeiten nicht mit den Partikeln CoL und CoL_2 erklärt werden können.

3.6.3. Kobaltabhängigkeit

Die Kobaltabhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit wurde am Oxigraphen und an der Stopped-flow Apparatur gemessen. Während bei den Sauerstoffmessungen keine Induktionsperioden auftreten, zeigen alle spektrophotometrischen Messungen Induktionsperioden von einer Dauer von etwa 10 - 30 sec.

In Figur 19 sind die am Oxigraphen gemessenen Anfangsgeschwindigkeiten bei grossem und bei kleinem Ligandüberschuss aufgetragen. Ist die Konzentration an Kobalt gegenüber jener des Liganden klein, so nimmt die Konzentration an CoL proportional zur Kobaltkonzentration zu. Die aus 5 Messpunkten berechnete Steigung beträgt 0.99 ± 0.01; bei diesen Verhältnissen besitzt CoL die Reaktionsordnung von 1.



Figur 19 Abhängigkeit von der Co^{2+}-Konzentration (Oxigraph)

pH = 9,06 (0,1 M Borat) Luftsättigung

◑ $[Lig] = 6{,}66 \cdot 10^{-4}$ M

$[Co^{2+}] = 1{,}66 \cdot 10^{-5} - 6{,}66 \cdot 10^{-5}$ M

$m_{berechnet} = 0{,}99 \pm 0{,}01$ (Co:Lig = 1:40-1:10)

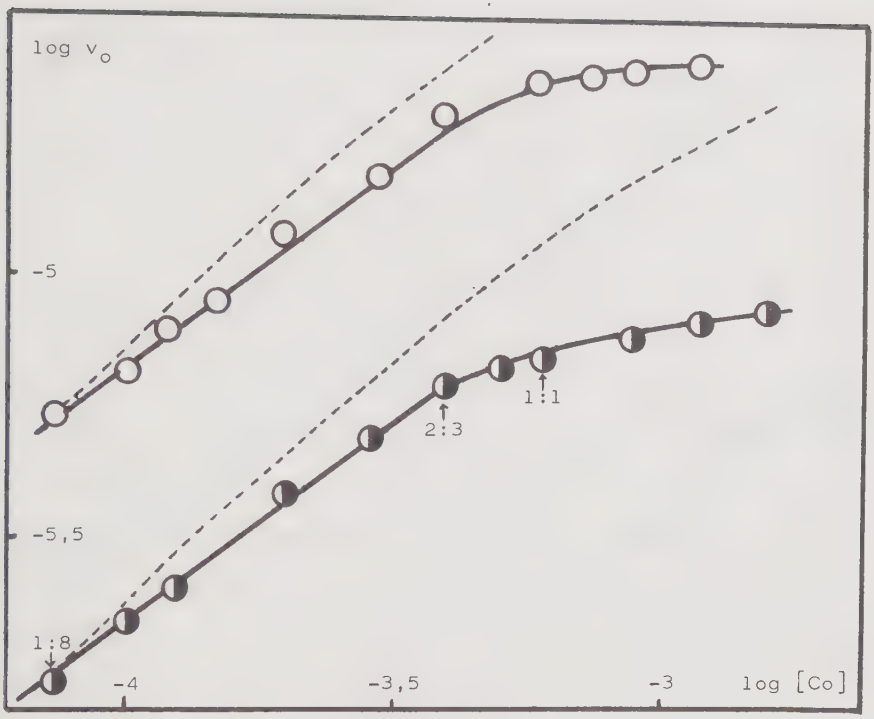
○ $[Lig] = 10^{-4}$ M

$[Co^{2+}] = 2 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-5}$ M

$m_{berechnet} = 0{,}75 \pm 0{,}01$ (Co:Lig = 1:5-1:1,7)

* = Doppelbestimmung

------ log $[CoL]_{○}$ $m_{berechnet} = 0.82 \pm 0.02$



Figur 20 Abhängigkeit von der Co^{2+}-Konzentration (Oxigraph)

$[Lig] = 6 \cdot 10^{-4}$ M

$[Co^{2+}] = 7{,}5 \cdot 10^{-5} - 1{,}6 \cdot 10^{-3}$ M

Alle Lösungen O_2-gesättigt (25° C) 0,1 M Boratpuffer

◑ pH = 8,03 $m_{berechnet} = 0{,}74 \pm 0{,}02$ (1:8-2:3)

○ pH = 9,01 $m_{berechnet} = 0{,}77 \pm 0{,}02$ (1:8-2:3)

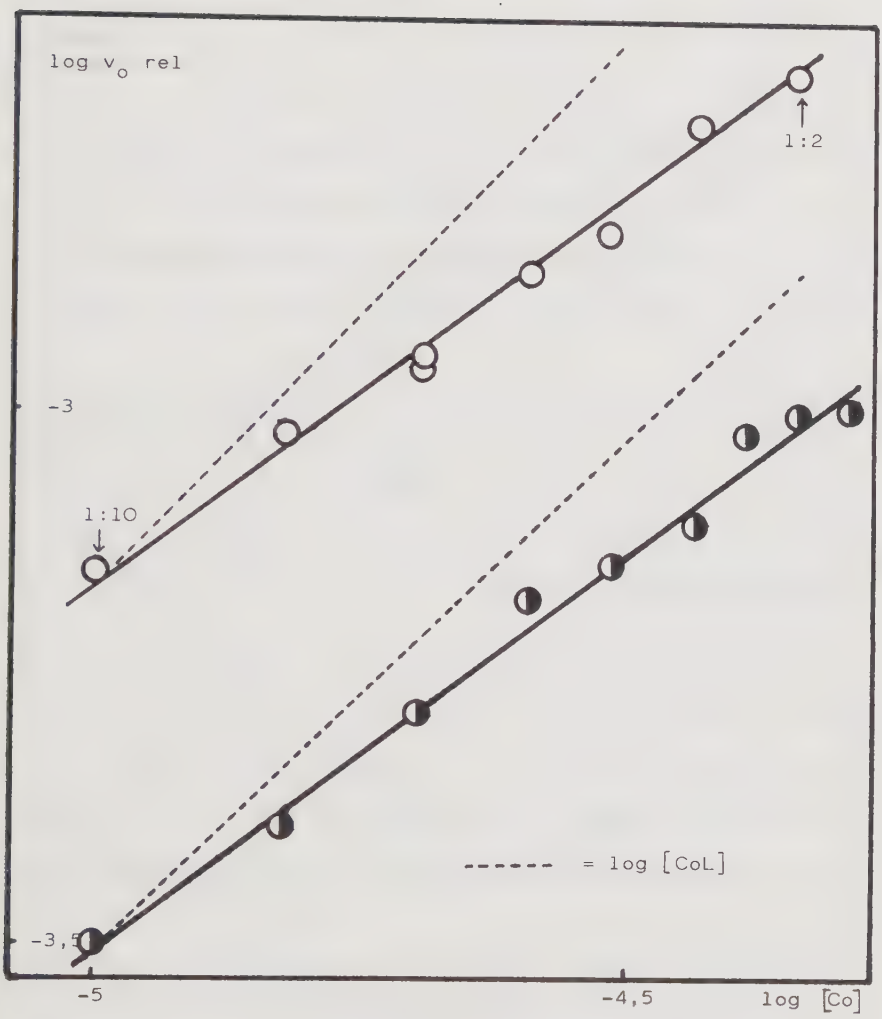
------ = log [CoL]

Diese Aussage gilt nur bei grossem Ligandüberschuss; wie Figur 19 und 20 zeigen, entspricht bei anderen Konzentrationsverhältnissen die log [CoL]-Kurve nicht mehr der log v_o-Kurve. Zudem ist bei gleicher CoL-Konzentration die gemessene Geschwindigkeit bei grossem Ligandüberschuss (Co:Lig $\geq$ 1:10) um ca. 35 % grösser als bei kleinem Ligandüberschuss

Figur 20 zeigt die Kobaltabhängigkeit bei zwei verschiedenen pH-Werten. Es ist interessant, dass die Steigung der beiden Kurven bei der gleichen Kobaltkonzentration abnimmt, obwohl an dieser Stelle eine total verschiedene Partikelverteilung vorliegt. Die Vermutung, dass die Abflachung der bei pH 9.01 gemessenen Abhängigkeit durch die Bildung von Kobalthydroxid oder durch die Partikel CoLOH bewirkt wird, konnte durch die analoge, aber beim tieferen pH von 8.03 durchgeführte Messreihe nicht bestätigt werden.

Tragen wir die spektrophotometrisch gemessenen Geschwindigkeiten in Funktion der Kobaltkonzentration logarithmisch auf (Figur 21), so ergeben sich für den Bereich Co:Lig 1:2 - 1:10 Steigungen von 0.75, was den Ergebnissen der Oxigraphmessungen entspricht. In der Folge nehmen wir an, dass die beiden Messmethoden die gleiche Reaktion erfassen.

Wie bei den entsprechenden Oxigraphmessungen können bei den kolorimetrischen Messungen die experimentellen Ergebnisse nicht mit der CoL-Konzentration erklärt werden; ungeklärte Nebenreaktionen scheinen den Geschwindigkeitsverlauf zu beeinflussen.



Figur 21 Abhängigkeit von der Co^{2+}-Konzentration (Stopped flow)

$[Lig] = 10^{-4}$ M $\quad [Co^{2+}] = 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-5}$ M (1:10 - 1:2)

○ pH = 9,01 $\quad m_{berechnet} = \underline{0,71 \pm 0,03}$

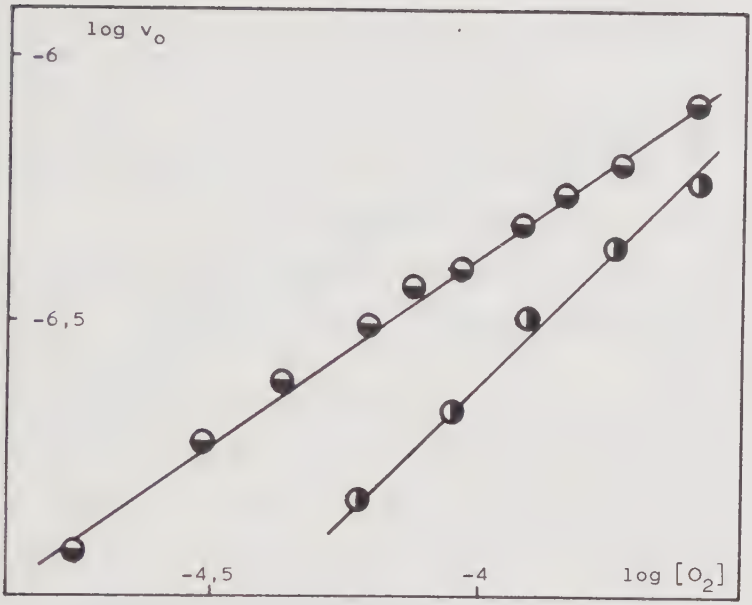
◑ pH = 8,62 $\quad m_{berechnet} = \underline{0,75 \pm 0,02}$

3.6.4. Sauerstoffabhängigkeit

Zur Bestimmung der Sauerstoffabhängigkeit führten wir sowohl Oxigraph- als auch Stopped-flow-Messungen durch.
Am Oxigraphen variierten wir die Sauerstoffkonzentration durch Einleiten von Stickstoff in die luftgesättigte Ligand-Pufferlösung. Auf der Skala des Oxigraphen kann nach Aufsetzen des Stopfens auf das Messgefäss die Sauerstoffkonzentration abgelesen werden.
Die spektrophotometrischen Messungen erfolgten durch Mischen von verschiedenen Mengen luft- und sauerstoffgesättigter Kobaltlösungen gleicher Konzentration. Die durch diese Messtechnik erhaltene Streuung erwies sich jedoch als zu gross, um zuverlässige Messwerte zu erhalten.

Die am Oxigraphen gefundene Abhängigkeit ist in Figur 22 aufgezeichnet. Bei einem Kobalt-Ligand Verhältnis von 1:40 finden wir für den Sauerstoff eine lineare Konzentrationsabhängigkeit. Liegt jedoch ein Kobalt-Ligand Verhältnis von 1:2 vor, so nimmt die Geschwindigkeit unterproportional zur Sauerstoffkonzentration zu.

Während die Messungen beim Kobalt-Ligand Verhältnis von 1:40 keine Induktionsperioden zeigen, treten beim 1:2 Verhältnis bei allen Messungen kurze Induktionsperioden auf.



Figur 22 Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration

Oxigraph T = 25° C

◒ Co:Lig = 1:2 pH = 9,05 (Borat)

$[Co^{2+}] = 5 \cdot 10^{-5}$ M $[Lig] = 10^{-4}$ M

$m_{berechnet} = 0,70 \pm 0,03$

◑ Co:Lig = 1:40 pH = 9,06 (Borat)

$[Co^{2+}] = 1,66 \cdot 10^{-5}$ M $[Lig] = 6,66 \cdot 10^{-4}$ M

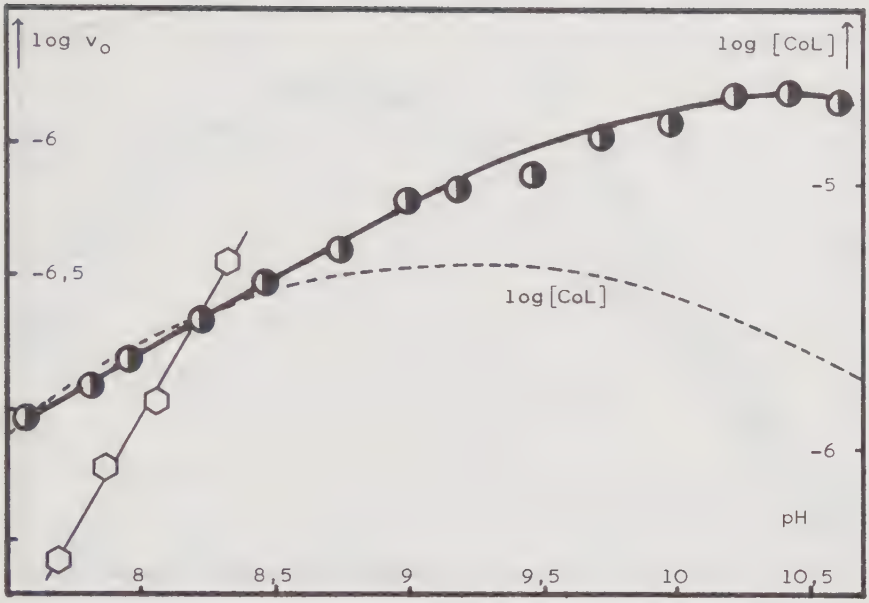
$m_{berechnet} = 0,99 \pm 0,04$

3.6.5. pH-Abhängigkeit

Wir untersuchten den Einfluss des pH auf die Anfangsgeschwindigkeit spektrophotometrisch und mittels Oxigraphmessungen. Die Messlösungen sind O.1 M an Borat und die Ionenstärke μ wird mit $NaClO_4$ (puriss. Fluka) auf den Wert O.1 eingestellt.
Ist der pH kleiner als 8.8, sind bei den vorliegenden Konzentrationsverhältnissen Induktionsperioden feststellbar.

Figur 23 zeigt die am Oxigraphen gemessene pH-Abhängigkeit bei einem Kobalt-Ligand Verhältnis von 1:4O. Von pH 7.5 bis pH 9 nimmt log v_{max} resp. log v_o linear zum pH zu (m = O.57). Da die Zunahme der reaktiven Partikel CoL in diesem Gebiet jedoch mit der Geschwindigkeitszunahme vergleichbar ist, können wir im Geschwindigkeitsgesetz keinen H^+-abhängigen Term postulieren. Der Einfluss der Partikel CoLOH, deren Konzentration bei pH 9.4 1O % der CoL-Konzentration beträgt, wird weiter unten diskutiert.

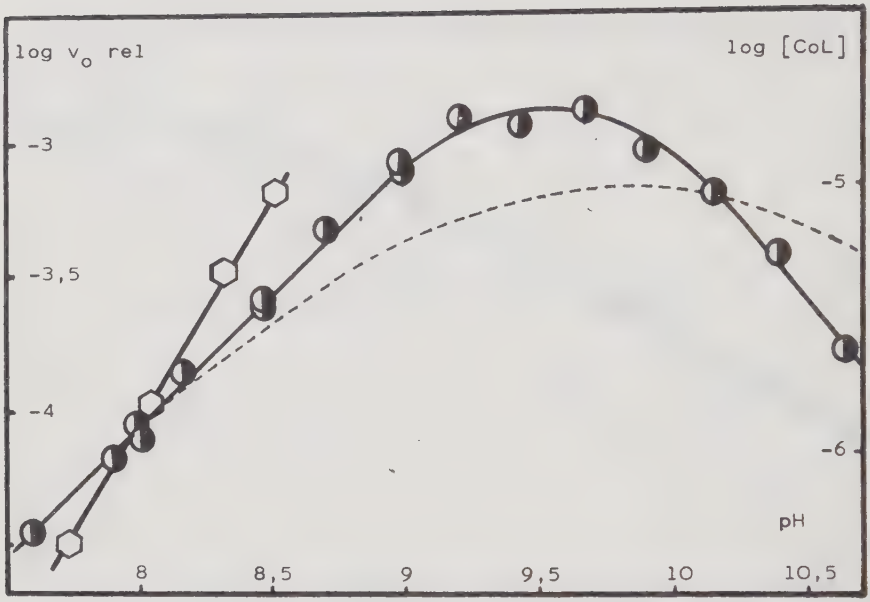
Zur Feststellung des Puffereinflusses haben wir Messungen mit sym.-Collidin (puriss. Fluka) durchgeführt. Die Zunahme von log v_o erfolgt linear: m = 1.75 bei Figur 23 resp. 1.7O bei Figur 24. Da die grosse Steigung nicht allein mit der Zunahme von reaktiven Partikeln erklärt werden kann, scheint die Konzentration an freiem Collidin trotz der sterischen Hinderung des Pyridin-Stickstoffes die Reaktionsgeschwindigkeit zu beeinflussen.



Figur 23 pH-Abhängigkeit Co:Lig = 1:40 (Oxigraph)

$[Co^{2+}] = 1{,}66 \cdot 10^{-5}$ M $\quad [Lig] = 6{,}66 \cdot 10^{-4}$ M

● 0,1 M an Borat ⬡ 0,1 M an sym.-Collidin



Figur 24 pH-Abhängigkeit Co:Lig = 1:2 (Stopped-flow)

$[Co^{2+}] = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$ M $[Lig] = 5 \cdot 10^{-5}$ M

◑ 0,1 M an Borat ⬡ 0,1 M an sym.-Collidin

------ log [CoL]

Die an der Stopped-flow Apparatur gemessene pH-Abhängigkeit ist in Figur 24 aufgezeichnet. Wir finden wiederum eine lineare Zunahme von log v_o (m = 1), die wir der pH-bedingten Zunahme an reaktiven Partikeln zuschreiben konnen. Nachdem die Anfangsgeschwindigkeit bei pH 9.5 einen maximalen Wert erreicht hat, nimmt sie mit zunehmendem pH wieder ab. Diese Resultate, welche nicht mit der Partikelverteilung erklärt werden können, führen zum Schluss, dass die bei hohem pH gemessenen Geschwindigkeiten durch Nebenreaktionen stark beeinflusst werden.

Wir versuchen die Reaktivität der Partikel CoLOH zu bestimmen, indem wir von der Arbeitshypothese ausgehen, dass die Anfangsgeschwindigkeit bei konstanter Sauerstoffkonzentration von CoL und CoLOH bestimmt wird. Es soll gelten:

$$v_o = (v_o)_1 + (v_o)_2 = k_1[CoL] + k_2[CoLOH] \qquad (27)$$

$$\frac{[CoLOH][H]}{[CoL]} = C_3 = 10^{-10.36} \qquad (28)$$

$$v_o = (k_1 + k_2\frac{C_3}{H})[CoL] = k_{exp}[CoL] \qquad (29)$$

$$\log k_{exp} = \log v_o - \log [CoL] \qquad (30)$$

Bei tiefem pH gilt:

$$v_o = k_1[CoL] \qquad \text{da } k_2 \cdot \frac{C_3}{H} \rightarrow 0 \tag{31}$$

$$\lim_{H \rightarrow \infty} \log k_{exp} = \log k_1 \tag{32}$$

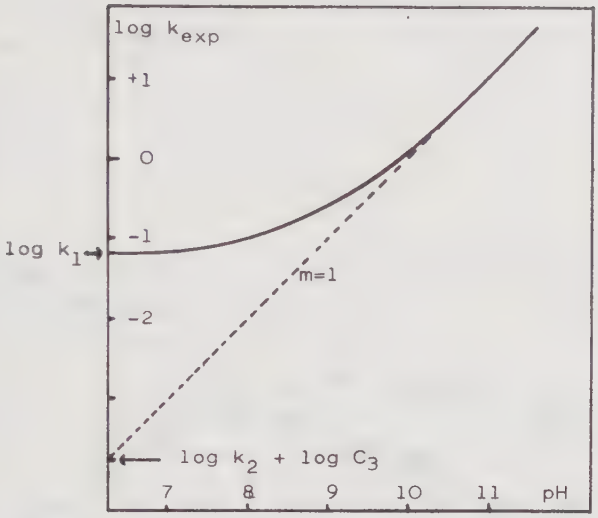
Bei hohem pH gilt:

$$\log k_{exp} = \log \left(k_1 + k_2 \cdot \frac{C_3}{H}\right) = pH + \log \left(k_1 \cdot H + k_2 \cdot C_3\right) \tag{33}$$

$$\lim_{H \rightarrow 0} \log k_{exp} - pH = \log \left(k_2 \cdot C_3\right) = \log k_2 + \log C_3 \tag{34}$$

Durch Auftragen von $\log v_o - \log [CoL] = \log k_{exp}$ (30) als Funktion des pH erhalten wir bei tiefem pH eine Gerade mit der Steigung 0 und dem Achsenabschnitt $\log k_1$ (32). Mit zunehmendem pH nimmt die Steigung der Kurve zu und erreicht den Wert 1 ($\log k_{exp} = pH$), wenn nur noch CoLOH geschwindigkeitsbestimmend ist (34).
Aus dem Achsenabschnitt der Geraden mit der Steigung 1 kann durch Subtraktion von $\log C_3$ der Wert von $\log k_2$ bestimmt werden (34).

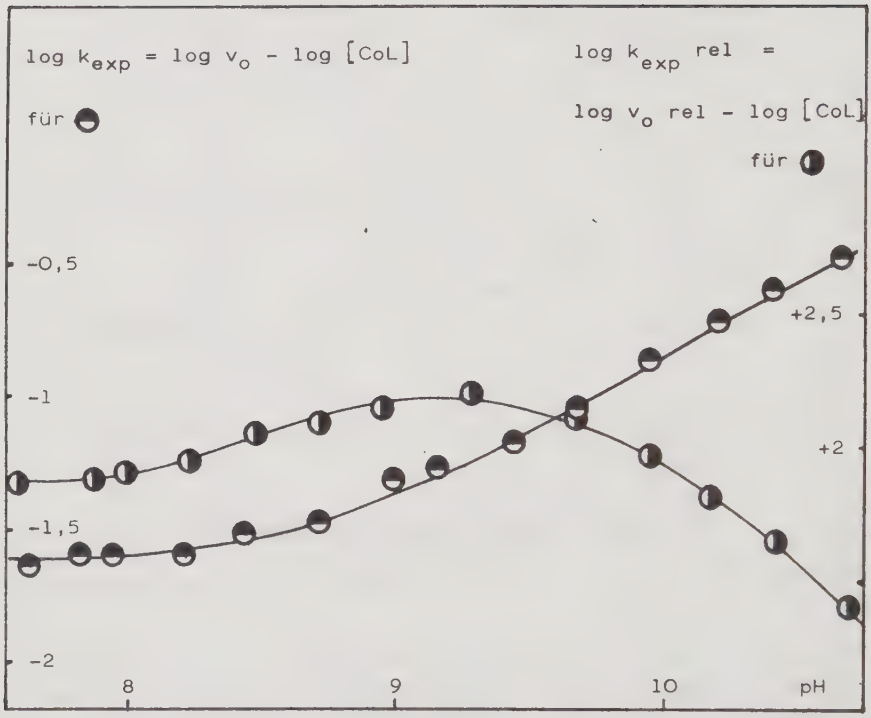
Auf Seite 69 ist die Methode zur Bestimmung von k_1 und k_2 graphisch dargestellt.



Bestimmung von k_1 und k_2 für eine ideale Kurve; Gleichungen (27-34)

Auf Seite 70 sind für die in Figur 23 und 24 dargestellten Mess-Serien die k_{exp}-Werte als Funktion des pH aufgetragen. Obwohl eine quantitative Auswertung nicht möglich ist, können wir dieser Figur entnehmen, dass bei tiefen pH-Werten k_{exp} von der Protonenkonzentration unabhängig ist. Daraus folgt, dass in diesem Gebiet $\log v_o = \log [CoL]$ ist.

Mit steigendem pH nimmt bei den Oxigraphmessungen k_{exp} zu. Eine asymptotische Annäherung zur Steigung 1 ist nicht feststellbar, sodass wir über den Geschwindigkeitsanteil der Partikel CoLOH keine Aussage machen können. Wie bereits erwähnt, ist die mit steigendem pH spektrophotometrisch festgestellte Abnahme von k_{exp} durch Parallel- oder Folgereaktionen bedingt.



Figur 25 log k_{exp} in Abhängigkeit vom pH

● k_{exp} aus Oxigraphmessungen (Figur 23)

◑ k_{exp} aus Stopped-flow Messungen (Figur 24)

Für die Oxigraphmessungen gilt die linke Skala (absolute k_{exp}-Werte)

Für die Stopped-flow Messungen gilt die rechte Skala (relative k_{exp}-Werte)

3.7. Einfluss von Katalase auf die Bildung von ZP_{378}

Das Enzym Katalase zersetzt H_2O_2 in Wasser und Sauerstoff:

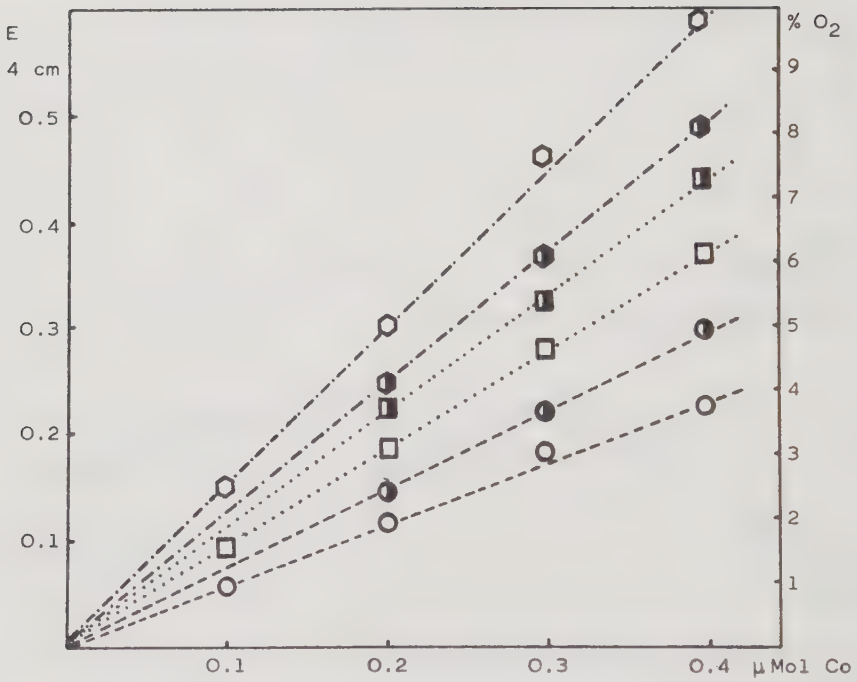
$$2\ H_2O_2 \longrightarrow 2\ H_2O + O_2 \qquad (35)$$

Die Reaktion verläuft sehr rasch: 1 Molekül Katalase zersetzt in 1 Minute 5'000'000 H_2O_2-Moleküle [29].

Da bei der Autoxidation vermutlich $H_2\dot{O}_2$ als Zwischenprodukt auftritt, untersuchten wir den Einfluss von Katalase auf den Reaktionsverlauf. Als Reagens verwendeten wir Katalase (BDH, Biochemical) mit einer Aktivität von 200'000 E.U./ml (Bergmeyer [30]). Wegen der ausserordentlichen Aktivität von Katalase ist es möglich, mit sehr kleinen Konzentrationen zu arbeiten. Da die Konzentrationen an Co resp. CoL viel grösser sind, ist eine Wechselwirkung zwischen Katalase und Kobalt wenig wahrscheinlich.

In Figur 26 ist die nach 30 sec und die maximal erreichte Konzentration an ZP_{378} aufgezeichnet. Nach 30 sec hat sich mit Katalase zwischen 22 und 31 % mehr Zwischenprodukt gebildet. Die maximale Konzentration an Zwischenprodukt ist mit Katalase um 20 - 22 % grösser als jene ohne Katalase.

Der Sauerstoffverbrauch wurde mittels Parallelmessungen am Oxigraphen bestimmt. Nach 30 sec wurde mit Katalase 18 - 21 % weniger Sauerstoff verbraucht als ohne Katalase.



Figur 26 Bildung des ZP_{378} und O_2-Verbrauch

Einfluss von Katalase

mit Katalase

ohne Katalase

E ZP_{378} nach 30 sec (4 cm Cuvette)

E ZP_{378} maximaler Wert (4 cm Cuvette)

O_2-Verbrauch nach 30 sec (100 % = $2,5 \cdot 10^{-4}$ M)

Lig ≈ 8 µMol (Co:Lig = 1:80 - 1:20) 0,1 M an Borat

Während Katalase den Sauerstoffverbrauch vermindert, bewirkt das H_2O_2 zersetzende Enzym eine schnellere Bildung und eine grössere Maximalkonzentration des braungelben Zwischenproduktes.
Eine quantitative Beziehung zwischen spektrophotometrischen und Oxigraph-Messungen kann nicht festgestellt werden.

Die in Figur 26 aufgeführten Messungen zeigen sowohl ohne als auch mit Katalase keine Induktionsperioden. Durch Zugabe des Enzyms vermindern sich die am Oxigraphen gemessenen Anfangsgeschwindigkeiten um etwa 25 % . Der Mittelwert (v_o mit Katalase)/(v_o ohne Katalase) aus 14 Messungen beträgt 0.74 $\pm$ 0.02 . Die Messungen umfassen Kobalt-Ligand Verhältnisse von 1:1 bis 1:40.

Auch die spektrophotometrisch gemessene Anfangsgeschwindigkeit wird durch Katalase beeinflusst. An der Stopped-flow Apparatur durchgeführte Messungen zeigen, dass Katalase eine Vergrösserung von v_o um 25 - 35 % bewirkt.

Da die Methode zur Bestimmung der Reaktionsordnung aus den Anfangsgeschwindigkeiten auf der Voraussetzung beruht, dass Folge- oder Nebenreaktionen v_o nicht beeinflussen, können wir bei unseren Messungen mit Katalase trotz Abwesenheit einer Induktionsperiode nicht von Anfangsgeschwindigkeiten im klassischen Sinne sprechen.
In welchem Umfang die ohne Katalase gemessenen "Anfangsgeschwindigkeiten" von Folge- oder Nebenreaktionen beeinflusst werden, bleibt offen. Die Versuche mit Katalase manifestieren die Problematik kinetischer Untersuchungen an o-Phenylendiamin-Systemen.

3.8. Einfluss von H_2O_2 auf die Bildung von ZP_{378}

Spektrophotometrische Messungen ergeben, dass durch Zugabe eines Ueberschusses von H_2O_2 ($[O_2] = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$; $[H_2O_2] = 10^{-2}$ M) die Bildung von ZP_{378} stark beschleunigt wird. Gleichzeitig nimmt mit H_2O_2 die maximal ausgebildete Menge an gelbbraunem Zwischenprodukt um 27 - 31 % zu.

Der Einfluss von H_2O_2 in sauerstofffreien Lösungen wurde am Oxigraphen untersucht. Im Messgefäss wird eine Boratlösung vom pH 9, welche $5 \cdot 10^{-3}$ M an H_2O_2 und 10^{-4} M an Ligand ist, mit Stickstoff gespült. Nach Einspritzen von Co^{2+} beginnt die Oxidation unter gleichzeitigem Freisetzen von molekularem Sauerstoff. Die Sauerstoffzunahme erfolgt mit einer Geschwindigkeit von etwa $5 \cdot 10^{-7}$ Mol/l·sec .

Es ist möglich, dass bei der Oxidation reaktive Zwischenprodukte entstehen, welche überschüssiges H_2O_2 in Wasser und Sauerstoff zersetzen. Ferner ist es denkbar, dass intermediär Co^{3+} entsteht, welches H_2O_2 zu molekularem Sauerstoff oxidiert.

$$Co(H_2O)_6^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co(H_2O)_6^{2+} \qquad E_o = 1.8 \text{ V} \quad ^{31)} \qquad (36)$$

$$H_2O_2 - 2\,e^- \rightleftharpoons O_2 + 2\,H^+ \qquad E_o = 0.68 \text{ V} \quad ^{32)} \qquad (37)$$

3.9. Parallelmessungen Stopped-flow / Oxigraph

Am Oxigraphen messen wir als Anfangsgeschwindigkeit v_o die Abnahme der Sauerstoffkonzentration pro Zeiteinheit. Bei den Stopped-flow Messungen berechnen wir aus der an die Reaktionskurve gelegten Tangente v_o rel als Abnahme der Extinktion pro Zeiteinheit. Aus den beiden Geschwindigkeiten kann der molare Absorptionskoeffizient ε des gelbbraunen Zwischenproduktes bestimmt werden.

$$-\frac{dO_2}{dt} = n \cdot \frac{dc_{ZP}}{dt} \qquad (38)$$

$$\frac{dE_{378}}{dt} = v_o \text{ rel} = \frac{dc_{ZP}}{dt} \cdot \varepsilon \cdot d \qquad (39)$$

$$\frac{dc_{ZP}}{dt} = \frac{v_o \text{ rel}}{\varepsilon \cdot d} \qquad (40)$$

$$\varepsilon = \frac{v_o \text{ rel} \cdot n}{v_o(O_2) \cdot d} \qquad (41)$$

Schichtdicke d = 2 cm Anzahl O_2 pro ZP = n

Bei geschickter Wahl der Kobalt- und Ligandkonzentration ist es möglich, Messungen unter denselben Bedingungen sowohl am Oxigraphen als auch an der Stopped-flow Apparatur durchzuführen.

Unter der Voraussetzung, dass bei unserem Liganden die Beziehung $-dO_2/dt = dZP/dt$ gilt, finden wir bei grossem Ligandüberschuss (Co:Lig $\gg$ 1:40) für ε den Wert von $3{,}55 \cdot 10^3$. Werden pro Mol ZP_{378} mehr als 1 Mol O_2 gebraucht, so wird ε gemäss (41) um den entsprechenden Faktor grösser.

Mit Hilfe des berechneten ε-Wertes können wir die Konzentration des braungelben Zwischenproduktes bestimmen. Die Division durch die entsprechende Kobaltkonzentration ergibt das Verhältnis ZP_{378}/Co .

Für die bisher beschriebenen Messungen ergeben sich die folgenden ZP_{378}/Co - Werte:

Messung	[Co]	Co:Lig	ZP_{378}/Co	ZP_{378}/Co *
1 Figur 12	$2{,}66 \cdot 10^{-4}$	1:2	0,73	
2 Figur 13	$1{,}33 \cdot 10^{-4}$	1:40	1,01	
3 Figur 14	$1{,}33 \cdot 10^{-4}$	1:10	1,06	
4 Figur 26	$7{,}90 \cdot 10^{-6}$	1:80	0,80	
5 " "	$1{,}58 \cdot 10^{-5}$	1:40	0,82	1,07 K
6 " "	$2{,}37 \cdot 10^{-5}$	1:27	0,80	0,95 K
7 " "	$3{,}16 \cdot 10^{-5}$	1:20	0,81	0,94 K
8 H_2O_2	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	1:5	0,77	1,08 H
9 "	$1{,}60 \cdot 10^{-4}$	1:2,5	0,74	1,05 H

* = Zusatz von Katalase (K) oder H_2O_2 (H)

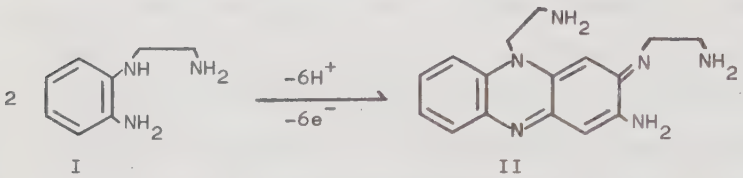
Die relativ grosse Abweichungen aufweisenden Werte deuten darauf hin, dass pro Mol Kobalt 1 Mol ZP_{378} gebildet wird. Bei einem Kobalt-Ligand Verhältnis < 1:8 muss der ZP_{378}/Co - Wert ohne Zusatz von Katalase oder H_2O_2 kleiner als 1 sein, da, wie wir früher gezeigt haben, die maximal mögliche Menge Zwischenprodukt erst bei einem Kobalt-Ligand Verhältnis ≥ 1:8 gebildet wird. Für die Messungen 1,8,9 sind folglich kleinere ZP_{378}/Co - Werte zu erwarten. Ohne Zusatz von Katalase finden wir für die Messungen 4 - 7 zu kleine ZP_{378}/Co - Werte. Da diese Messungen durch eine relativ kleine Kobaltkonzentration gekennzeichnet sind, kann ein unterschiedlicher Reaktionsverlauf die vollständige Ausbildung des Zwischenproduktes hemmen. Messfehler scheinen uns wenig wahrscheinlich, da die gleichzeitig durchgeführten Messungen mit Zusatz von Katalase gute Resultate ergeben.

Werden pro Mol ZP_{378} statt 1 Mol O_2 n Mole O_2 gebraucht, so wird - wie wir oben erwähnt haben - ε um den Faktor n grösser und damit die Konzentration des Zwischenproduktes um den Faktor n kleiner. Die ZP_{378}/Co - Werte würden demnach kleiner und sie würden den Wert 1 nicht erreichen. Es scheint unwahrscheinlich, dass bei unvollständiger Ausbildung des Zwischenproduktes unabhängig von den Konzentrationsverhältnissen stets ungefähr die gleiche Menge ZP gebildet wird.

Bei Ausbildung einer binuklearen Partikel $CoL_2 \cdot O_2 \cdot CoL_2$ (1 O_2 pro ZP) wäre der maximal mögliche ZP_{378}/Co - Wert 0.5 . Auf Grund unserer Resultate können wir diese binukleare Partikel als Strukturvorschlag für das braungelbe Zwischenprodukt ausschliessen.

3.10. Oxidationsprodukte

Eine metallionenfreie, wässrige Lösung von RNH_2 wird durch Luftsauerstoff zum gelben Phenazinderivat oxidiert:

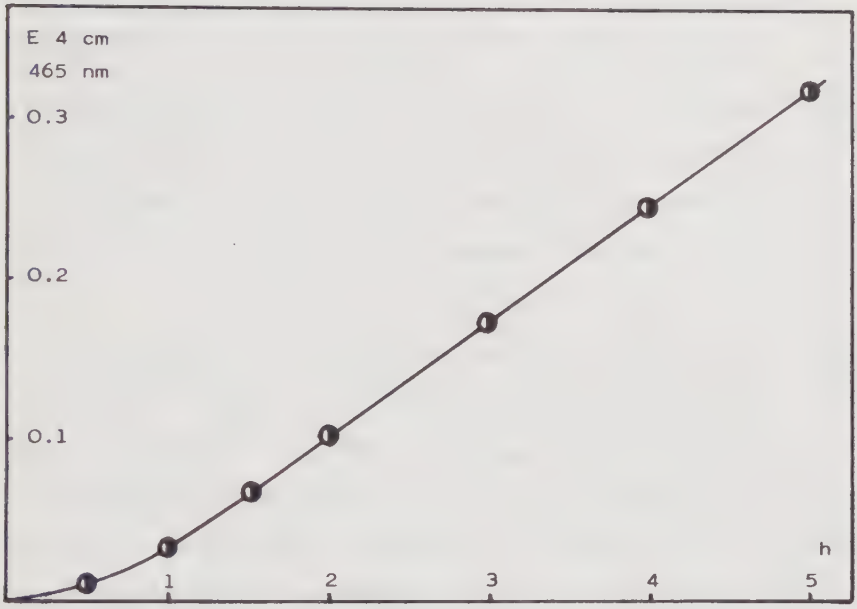


(42)

Pro Ligandmolekül werden dabei 3 Oxidationsäquivalente verbraucht. Sichtbares und ultraviolettes Licht bewirkt eine starke Beschleunigung der Reaktion.

Wie Figur 27 zeigt, tritt bei der Autoxidation eine Induktionsperiode auf, welche bei den gewählten Bedingungen etwa 1 Stunde dauert. Die Katalyse der Oxidation durch Licht und die Induktionsperiode lassen auf Radikalmechanismen schliessen.

Die präparative Darstellung des Oxidationsproduktes erfolgte nach der von O.Fischer [33] beschriebenen Methode mit Fe^{3+}-Ionen. Im Gegensatz zu Wüthrich [4], der auf diesem Wege aus o-Phenylendiamin quantitativ 2,3-Diaminophenazin darstellte, fanden wir bei unserem Liganden mehrere Oxidationsprodukte. In der Folge stellten wir die Verbindung II aus einer sehr konzentrierten Ligandlösung durch Luftoxidation dar. Das in Wasser schlecht lösliche, basische Oxidationsprodukt wird abgetrennt und durch Darstellung des Hydroperchlorates gereinigt.



Figur 27 Autoxidation von RNH_2 pH = 4 (kein Puffer)
[Lig] = 10^{-3} M T = 25° C

Die Zersetzung des dreifach protonierten Phenazinderivats beginnt bei 240° C. Summenformel: $C_{16}H_{26}O_{12}N_6Cl_3$ MG = 600.77

Analyse:

Ber.	C = 31.98 %	H = 4.36 %	N = 13.98 %	Cl = 17.70 %
Gef.	C = 31.86 %	H = 4.06 %	N = 13.78 %	Cl = 17.03 %

Bei pH > 5 zeigt das Phenazinderivat 2 Banden: 465 nm $\varepsilon = 3{,}0 \cdot 10^4$
276 nm $\varepsilon = 4{,}8 \cdot 10^4$

Oxigraphmessungen zeigen, dass bei einem Kobalt-Ligand Verhältnis > 1:8 pro Mol RNH_2 1.25 Mol O_2 verbraucht werden. Zur Ausbildung dieses Grenzwertes, der - falls Co:Lig > 1:8 - von der Kobaltkonzentration unabhängig ist, werden je nach Reaktionsbedingungen zwischen 5 Minuten und 2 Stunden benötigt. Nach Erreichen dieses Wertes wird in einer sehr langsamen Reaktion ($v_o \cong 10^{-11}$ Mol/l·sec) weiterhin Sauerstoff verbraucht.

Mit Zusatz von Katalase wird derselbe Grenzwert erreicht, woraus wir schliessen, dass zu diesem Zeitpunkt kein H_2O_2 mehr vorliegt. Pro Ligand werden demnach 5 Oxidationsäquivalente verbraucht. Findet bei der Oxidation statt der Dimerisierung eine Polymerisierung statt, so werden für den Polymerisationsgrad $n \longrightarrow \infty$ 6 Oxidationsäquivalente pro Ligand gebraucht. Bei kleinerem Polymerisationsgrad kann die Anzahl Oxidationsäquivalente nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$\frac{(n-1)\cdot 6}{n} = \text{Anzahl Oxidationsäquivalente pro Ligand}$$

n = Polymerisationsgrad

5 Oxidationsäquivalente entsprechen demnach einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 6 .

Obwohl bei industriellen Polymerisationsprozessen häufig Co^{2+} als Katalysator verwendet wird, scheint es uns wenig wahrscheinlich, dass der Mehrverbrauch an Sauerstoff nur mit Polymerisationsreaktionen erklärt werden kann. Ein Niederschlag beginnt

nämlich erst etwa 3 Stunden nach dem Zeitpunkt, wo pro Ligand 5 Oxidationsäquivalente verbraucht wurden, auszufallen.

Wie Oxigraphmessungen gezeigt haben, nimmt das reine, durch Luftoxidation gewonnene dimere Oxidationsprodukt bei Zugabe von Kobalt-(II)-Ionen keinen Sauerstoff auf. Auch spektrophotometrisch sind keine Veränderungen feststellbar, sodass wir schliessen können, dass unter den gewählten Bedingungen keine Weiteroxidation des Liganden stattfindet. Versetzen wir jedoch verdünnte, nicht vollständig oxidierte RNH_2-Lösungen mit Kobalt(II), so kann bei noch wenig fortgeschrittener Reaktion des Liganden mit O_2 (ca. 2 Tage nach Herstellen der Lösung) die Bildung des braungelben Zwischenproduktes und später das Ausfallen von schwarzen Reaktionsprodukten beobachtet werden. Ist die Oxidation jedoch fortgeschrittener, so bildet sich mit Kobalt(II) ein weinrotes, mit organischen Lösungsmitteln nicht extrahierbares Zwischenprodukt. Dieses aus dem primären Liganden RNH_2 entstandene Zwischenprodukt ist über Monate stabil. Die drei Absorptionsmaxima liegen bei 570 nm, 532 nm und 493 nm.

Zur Charakterisierung des schwarzen, wasserunlöslichen Niederschlags wurde der C/H- und der N-Gehalt bestimmt. Weitere Proben des Reaktionsproduktes wurden in konzentrierter HCl gelöst und nach Verdünnen mit Wasser bestimmten wir die Kobaltkonzentration durch Atomabsorptionsmessungen. Weder Elementaranalysen noch IR-Spektren vermögen jedoch das wahrscheinlich uneinheitliche Oxidationsprodukt zu charakterisieren. Mit Kupfer(II)-Ionen werden pro Mol RNH_2 3 Oxidationsäquivalente gebraucht. Dies entspricht der Dimerisierungsreaktion zum Phenazinderivat.

3.11. Uebersicht über das $Co^{2+}/RNMe_2$-System

Nebst den in Figur 5 auf Seite 27 beschriebenen spektrophotometrischen Messungen in sym.-Collidin haben wir kolorimetrische Untersuchungen in Borat-Puffern durchgeführt. Der spektrophotometrisch feststellbare Einfluss des Puffersystems ist abgesehen von einer kleinen Bandenverschiebung gering.

Aus Oxigraphmessungen geht hervor, dass auch beim $Co^{2+}/RNMe_2$-System uneinheitliche Reaktionen ablaufen, welche eine Bestimmung der Reaktionsordnung in Frage stellen. Als Beispiel sei die Kobaltabhängigkeit erwähnt: Die berechnete Steigung für log v_o / log [Co] beträgt 0.71 $\pm$ 0.01

3.12. Uebersicht über das $Co^{2+}/RNEt_2$-System

Wie bereits auf Seite 24 erwähnt wurde, entsteht in schwach basischem Milieu als Zwischenprodukt der Autoxidation von $RNEt_2$ eine bei 550 nm absorbierende Partikel. Dieses violette Zwischenprodukt kann mit Essigester vollständig extrahiert und durch Trocknen der organischen Phase während mehreren Tagen stabilisiert werden.

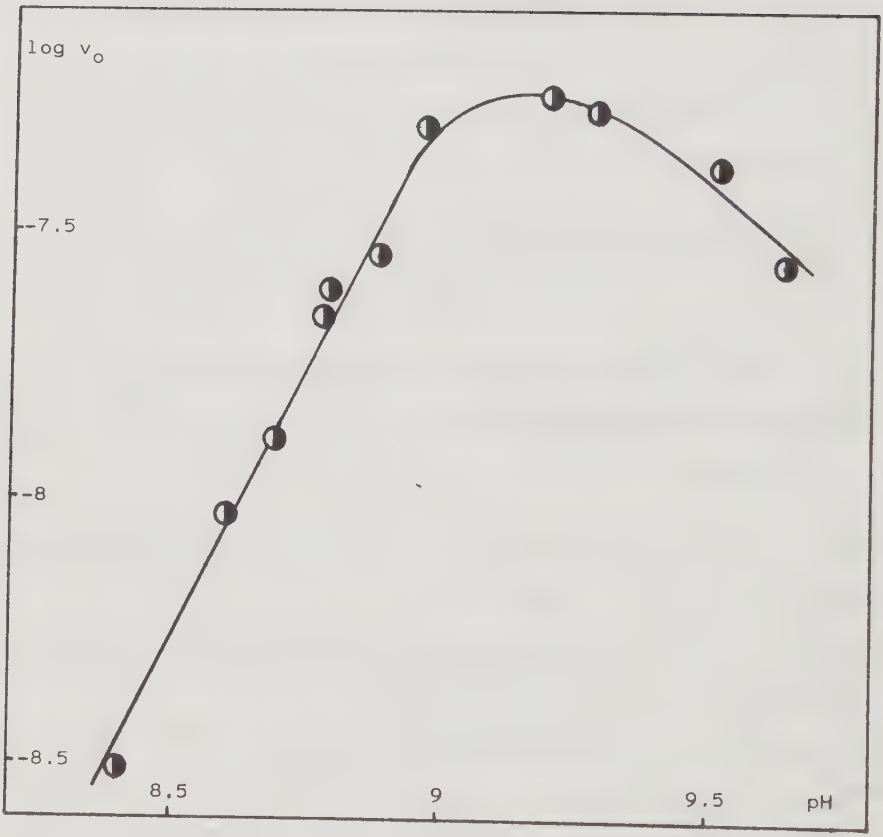
In einer Messreihe haben wir die Extinktion der organischen Phase bestimmt und anschliessend den violetten Komplex mit 0.1 N HNO_3 zerstört. Nach Rückextraktion des Kobalts in die saure, wässrige Phase wurde dessen Konzentration mittels Atomabsorption bestimmt. Eine eindeutige Beziehung zwischen Kobaltkonzentration und Extinktion konnte nicht gefunden werden.

Zur Bestimmung des Kobalt-Ligand Verhältnisses im violetten Zwischenprodukt haben wir mehrere Job-Messreihen durchgeführt. Infolge des flachen Kurvenverlaufs konnten jedoch keine eindeutigen Resultate gewonnen werden.

Im Gegensatz zum gelbbraunen Zwischenprodukt des RNH_2-Systems braucht es zur Ausbildung des violetten Zwischenproduktes des $RNEt_2$-Systems keinen Sauerstoff. Unter Stickstoff entsteht durch Zugabe von Iod dasselbe violette Zwischenprodukt wie bei der Luftoxidation. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist mit Iod um einen Faktor 10^2 grösser.

Hajniš [34] hat die Kinetik der Bildung des violetten Zwischenproduktes untersucht. Als Liganden wählte er sowohl das unsubstituierte als auch das am Kern durch Methylgruppen substituierte o-Phenylendiamin. Als Ergänzung zu seinen Messungen sei hier das am Oxigraphen untersuchte kinetische Verhalten unseres Liganden $RNEt_2$ kurz diskutiert.

Einfache Beziehungen konnten abgesehen von der pH-Abhängigkeit nicht gefunden werden. Es ist bemerkenswert, dass bei einem Kobalt-Ligand Verhältnis $<$ 1:10 für log v_o/log [Co] eine Steigung von 0.73 $\pm$ 0.03 resultiert. Trotz verschiedenem Reaktionsverlauf finden wir bei $RNMe_2$ (m=0.71) und RNH_2 (m=0.75;0.74;0.77;0.71;0.75) die gleiche Abhängigkeit von der Kobaltkonzentration.
In Figur 28 ist die pH-Abhängigkeit des $Co^{2+}/RNEt_2$-Systems aufgezeichnet. Zwischen pH 8.4 und 9 finden wir für log v_o/pH eine Steigung von 2.



Figur 28 pH-Abhängigkeit $RNEt_2$ Oxigraph

Co : Lig = 1 : 2

0.1 M an Borat

$[Co] = 1.33 \cdot 10^{-4}$ M

$[Lig] = 2.66 \cdot 10^{-4}$ M

$m_{berechnet}$: 2.06 ± 0.08

4. ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION

In unserer Arbeit haben wir die Kobalt(II)-katalysierte Autoxidation von drei o-Phenylendiaminderivaten untersucht. Die Komplexbildung mit Kobalt(II) ist bei allen drei Liganden relativ schwach. Aus sterischen Gründen nimmt sie von RNH_2 über $RNMe_2$ zu $RNEt_2$ ab. Damit verbunden ist eine entsprechende Abnahme der Reaktivität gegenüber molekularem Sauerstoff.

Der diäthylierte Ligand $RNEt_2$ zeigt ähnliche Eigenschaften wie das unsubstituierte o-Phenylendiamin. Die an der Sauerstoffaufnahme gemessene Reaktionsgeschwindigkeit ist nur um einen Faktor 1,3 grösser als jene des o-Phenylendiamins. Als Zwischenprodukt der Kobalt(II)-katalysierten Autoxidation tritt bei $RNEt_2$ ebenfalls eine violette, mit organischen Lösungsmitteln extrahierbare Partikel auf. Dieses bei 550 nm absorbierende Zwischenprodukt kann unter O_2-Ausschluss auch mit sauerstofffreien Oxidationsmitteln erhalten werden.

Die Reaktivität gegenüber molekularem Sauerstoff nimmt von $RNEt_2$ zu $RNMe_2$ um einen Faktor 8,5 zu. Die durch Kobalt(II) katalysierte Oxidation verläuft beim Liganden $RNMe_2$ nicht mehr über ein violettes Zwischenprodukt. An seiner Stelle können spektrophotometrisch mindestens drei verschiedene Zwischenprodukte festgestellt werden.

Die Autoxidationsgeschwindigkeit des Liganden RNH_2 ist verglichen mit jener von $RNEt_2$ um einen Faktor 105 grösser. Die bedeutend höhere Reaktionsfähigkeit von RNH_2 ist den guten komplexbildenden Eigenschaften der aliphatischen primären Aminogruppe dieses Liganden zuzuschreiben. Als Zwischenprodukt der Autoxidation kann spektrophotometrisch eine bei 378 nm absorbierende Partikel beobachtet werden. Der Untersuchung dieses gelbbraunen Zwischenproduktes galt das Hauptinteresse der vorliegenden Arbeit.

Die meisten bisher beschriebenen O_2-Addukte, welche als Zentralatom Kobalt enthalten, absorbieren in einem Wellenlängenbereich von 350 - 400 nm. Daher liegt die Vermutung nahe, dass das braungelbe, relativ unstabile Zwischenprodukt ein Sauerstoffaddukt sein könnte. Dafür spricht die Tatsache, dass Versuche, dasselbe Zwischenprodukt mit sauerstofffreien Oxidationsmitteln nachzuweisen, nicht erfolgreich waren. Nur mit molekularem Sauerstoff oder H_2O_2 konnte die bei 378 nm absorbierende Partikel festgestellt werden.
Da Oxigraphmessungen in sauerstofffreien Lösungen gezeigt haben, dass das Co/RNH_2-System aus H_2O_2 Sauerstoff freisetzt, kann für die Bildung des gelbbraunen Zwischenproduktes mit H_2O_2 molekularer Sauerstoff verantwortlich sein.

Bei einem grossen Teil der Messungen treten Induktionsperioden auf; daher sind die durch Bestimmung der maximalen Geschwindigkeit gewonnenen kinetischen Daten vorsichtig zu interpretieren.

Die tatsächlich gemessene Geschwindigkeit wird in vielen Fällen durch vorgelagerte oder parallel ablaufende Reaktionen beeinflusst. Dies konnten wir durch Zusatz von Katalase zeigen: Die Anfangsgeschwindigkeit wird dadurch bei spektrophotometrischen Messungen um 25 - 35 % erhöht; andrerseits vermindert Katalase die am Oxigraphen gemessene Anfangsgeschwindigkeiten um 25 % .

Trotz dieser Vorbehalte können wir aus den kinetischen Daten schliessen, dass bei grossem Ligandüberschuss (Co:Lig > 1:10) die Autoxidationsgeschwindigkeit proportional zur CoL- und zur O_2-Konzentration zunimmt. Die Reaktivität der Partikel CoLOH und CoL_2 konnte hingegen nicht bestimmt werden.

Die Messergebnisse einer Job-Reihe führen zur Annahme, dass das braungelbe Zwischenprodukt Metall:Ligand im Verhältnis 1:2 enthält. Zur Ausbildung dieses 1:2-Komplexes muss demnach in einem weiteren Reaktionsschritt L mit CoL* reagieren, wobei CoL* vermutlich ein Sauerstoffaddukt ist.

$$CoL + O_2 \longrightarrow CoL^* + L \longrightarrow CoL_2^* \qquad (43)$$

Aus der Tatsache, dass wir nur bei grossem Ligandüberschuss für CoL und O_2 eine Reaktionsordnung von 1 finden, schliessen wir, dass die Partikel CoL* gegenüber Nebenreaktionen sehr reaktiv ist.

Bei grosser Konzentration an freiem Liganden reagiert CoL* vorwiegend mit L, während bei kleiner Ligandkonzentration Nebenreaktionen den Reaktionsverlauf weitgehend beeinflussen.
Die Tatsache, dass die maximale Konzentration an Zwischenprodukt erst bei einem Kobalt-Ligand Verhältnis $\geqslant$ 1:8 erreicht wird, ist als weiteres Indiz für diese Annahme zu werten.

Folgende Fakten lassen vermuten, dass das von uns untersuchte gelbbraune Zwischenprodukt ein O_2-Addukt ist:

1. Das Absorptionsmaximum von 378 nm liegt im Wellenlängenbereich der bisher untersuchten Sauerstoffaddukte.

2. Der molare Extinktionskoeffizient ε von $3{,}55 \cdot 10^3$ entspricht in seiner Grössenordnung den in der Literatur beschriebenen Werten für O_2-Addukte.

3. Mit sauerstofffreien Oxidationsmitteln kann das gelbbraune Zwischenprodukt nicht nachgewiesen werden.

4. Im Zwischenprodukt finden wir pro Kobalt zwei Ligandmoleküle. Die 6 Aminogruppen - wovon 2 stark basisch - ermöglichen die Bildung eines Co-N_5-O_2-Systems.

Durch 5 Stickstoffatome wird die Elektronendichte auf dem Metall stark erhöht, sodass ein intramolekularer Elektronentransfer stattfinden kann. Dies begünstigt eine irreversible Oxidation, wie sie in unseren Untersuchungen beobachtet werden kann.

5. LITERATURVERZEICHNIS

1) J.L.Bolland, P.ten Have, Trans. Faraday Soc., 43, 201 (1947)

2) S.Fallab, Angew. Chemie, 79, 500 (1967)

3) C.A.Coulson, Valence, Oxford University Press, Oxford, 1961, 71

4) K.Wüthrich, Dissertation, Basel (1964)

5) F.A.Cotton, G.Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1967, S. 342

6) H.S.Mason, Science, 125, 1185 (1957)

7) H.S.Mason, Adv. in Enzymology 19, 79 (1957)

8) D.Vonderschmitt, K.Bernauer, S.Fallab, Helv. chim. Acta 48, 951 (1965)

9) K.Wüthrich, S.Fallab, Helv. chim. Acta 47, 1440 (1964)

10) E.Bayer, P.Schretzmann, Structure and Bonding, 2, 181 (1967)

11) J.H.Bayston, M.Winfield, J. of Catalysis, 3, 123 (1964)

12) J.Simplicio, R.G.Wilkins, J.Amer.Chem.Soc., 91, 1325 (1969)

13) L.Vaska, Science, 140, 809 (1963)

14) J.A.Ibers, S.J. La Placa, J.Amer.Chem.Soc., 87, 2581 (1965)

15) J.A.McGinnety, R.J.Doedens, J.A.Ibers, Science, 155, 709 (1967)

16) S.Fallab, Z.nat.-med. Grundlagenforschung, 2, 220 (1965)

17) H.Schudel, Dissertation, Riehen (1971)

18) G.Hartwig, Dissertation, Tübingen (1966)

19) H.Mäcke, Dissertation, Basel (1971)

20) S.Fallab, unveröffentlicht

21) R.Kuhn, F.Zumstein, Ber., 59, 488 (1926)

22) F.Allison, J.L.Comte, H.E.Fierz-David, Helv.chim.Acta, 34, 818 (1951)

23) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Stickstoffverbindungen II, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1957, S. 437

24) A.E.Woodward, R.B.Mesrobian, J.Amer.Chem.Soc.,75, 6189 (1953)

25) A.V.Tobolsky, D.J.Metz, R.B.Mesrobian, J.Amer.Chem.Soc., 72, 1942 (1950)

26) Th.Kaden, A.Zuberbühler, Talanta 18, 61 (1971)

27) P.Job, Ann.Chim.Phys. 9, 113 (1928)

28) S.Fallab, Chimia, 21, 538 (1967)

29) H.Römpp, Chemie Lexikon II, Franck'sche Verlagshandlung, Stuttgart, 1962, S. 2511

30) H.U.Bergmeyer, Biochem.Z., 327, 255 (1955)

31) A.A.Noyes, T.J.Deahl, J.Amer.Chem.Soc. 59, 1337 (1937)

32) F.A.Cotton, G.Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1967 S. 349

33) O.Fischer, Ber. deutsch. chem. Ges. 22, 356 (1889)

34) Hajniš, Dissertation, Basel

6. CURRICULUM VITAE

Am 16. November 1944 wurde ich, Sandro L. Baselgia, als Sohn des Kaufmanns Alois Baselgia und seiner Frau Cecilia, geborene Tettamanti, in Basel geboren. Nach dem Besuch der vierjährigen Primarschule und des achtjährigen Gymnasiums schloss ich meine Mittelschulausbildung im Sommer 1963 mit der Maturitätsprüfung Typ B ab.

Im Wintersemester 1963/64 begann ich mein Chemiestudium an der Universität Basel. Im Herbst 1965 bestand ich das 1. Vordiplom und im Frühjahr 1966 legte ich das 2. Vordiplom ab. Das Diplom für Chemie wurde mir am 23. Oktober 1967 erteilt.

Unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. S. Fallab begann ich im November 1967 am anorganischen Institut der Universität Basel die vorliegende Dissertation. Im Dezember 1969 übernahm ich die Stelle eines Praktikumsassistenten. Meine Ausbildung an der Universität ergänzte ich durch Praktika bei den Firmen CIBA AG in Basel und DU PONT DE NEMOURS in Wilmington, Del. USA.

Herrn Prof. Dr. S. Fallab und den Herren PD Dr. A. Zuberbühler und PD Dr. Th. Kaden danke ich für ihr stetes Wohlwollen und ihre Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit. Mein Dank gilt weiterhin Herrn Dr. Prijs für die sorgfältige Beratung in Literatur- und Nomenklaturfragen.

Im Verlaufe meines Studiums besuchte ich Vorlesungen und Praktika der folgenden Herren Professoren und Dozenten:

H. Balli, W. Becker, M. Brenner, P. Buchner, H. Erlenmeyer, S. Fallab, C. Grob, P. Hemmerich, P. Huber, L. Jenny, Th. Kaden, P. Leepin, E. Miescher, A. Portmann, B. Prijs, P. Schiess, H. Seiler, H. Sigel, U. Steinlin, Ch. Tamm, M. Thürkauf, R. Wizinger, A. Zuberbühler, R. Zürcher.